

**Japanese Patent Application Laid-Open No. 11-106324**

**[Title of the Invention] Perfume-holding powder and composition containing the same**

**[Abstract]**

An object of the invention is to provide a perfume-holding powder that is smaller in fluctuation of perfume-emitting velocity over time and allows retention of the perfume for a prolonged period of time perfume.

Provided are a perfume-holding powder characterized by containing a mesoporous powder containing silicon oxide as the primary component and a perfume held thereon, and a cosmetic containing the same.

**[What is Claimed is]**

**[Claim 1]** A perfume-holding powder characterized by containing a mesoporous powder containing silicon oxide as the primary component and a perfume held thereon.

**[Claim 2]** The perfume-holding powder according to Claim 1, wherein the mesoporous powder is a bulky powder having pores having a depth of 50 to 300 nm.

**[Claim 3]** The perfume-holding powder according to Claim 1, wherein the mesoporous powder is a rod-shaped powder containing pores having an external diameter of 20 to 200 nm and the pores are stretching in the length direction of the rod.

**[Claim 4]** The perfume-holding powder according to Claim 2, wherein the mesoporous powder is prepared by dissolving a silicate salt having a composition of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 < 2$  (Y: an alkali metal atom) in the presence of a cationic surfactant at pH 11 or more to a concentration of 0.1 to 1.2 M; adjusting the solution to a pH of 10.5 or less, thus forming a rod-shaped micelle with the cationic surfactant and allowing the silicic acid to condensate on the rod-shaped micelle; and removing the cationic surfactant from the micellar condensate having the silicate salt formed as the external shell by the condensation above.

**[Claim 5]** The perfume-holding powder according to Claim 3, wherein the mesoporous powder is prepared by dissolving a silicate salt having a composition of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 < 2$  (Y:

alkali metal atom) in the presence of a cationic surfactant at pH 11 or more to a concentration of 0.3 to 1.2 M; adjusting the solution to a pH of 10.5 or less within 30 minutes, thus forming a rod-shaped micelle with the cationic surfactant and allowing the silicic acid to condensate on the rod-shaped micelle; and removing the cationic surfactant from the micellar condensate having the silicate salt formed as the external shell by the condensation above.

[Claim 6] A composition, characterized by containing the perfume-holding powder according to any of Claims 1 to 5.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field] The present invention relates to a perfume-holding powder and a composition containing the same, in particular to improvement in perfume-holding mechanism by using a mesoporous powder as a holder.

[0002]

[Background Art] Various materials, for example perfumes, are volatile or easily deteriorated, and various methods have been employed for preserving these materials for an extended period. The methods include, for example, a method of dispersing and embedding a perfume in resin, a method of controlling the perfume vaporization rate by enclosing a perfume molecule in a material having openings such as cyclodextrin or the like. Materials produced by the former method is effective for preservation of the perfumes for indoor use but not appropriate, for example, for application to human. Alternatively, materials produced by the latter method, i.e., perfume clathrate materials, can be processed into the powder or paste form and are appropriate for application to human and others.

[0003]

[Problem to be Solved by the Invention] However, the method of using cyclodextrin or the like carried the problem of the change in perfume intensity over time. The present

invention is made in view of the problems associated with the conventional art, and an object of thereof is to provide a perfume-holding powder that is smaller in the change in perfume-emitting velocity over time and allows preservation of the perfume consistently for a prolonged period of time and a composition containing the same.

[0004]

[Summary of the Invention] After intensive studies to attain the object, the present inventors have found that it was possible to produce a mesoporous powder having minute micropores, i.e., having openings of 2 to 50 nm in diameter that was effective in preserving the perfume for an extended period of time and equalizing the emission velocity thereof by allowing a silicate salt having a particular silicon/alkali metal ratio to react at a particular concentration, and completed the present invention. The perfume-holding powder according to the present invention is characterized in that a silicon oxide is used as the base material for the perfume-holding powder and a perfume is held in the mostly uniform pores of the mesoporous powder for achieving the object.

[0005] In the present invention, the mesoporous powder preferably is a bulky powder having pores of 50 to 300 nm in depth. In addition in the present invention, the mesoporous powder is favorably a rod-shaped powder having an external diameter of 20 to 200 nm and the pores therein stretching in the length direction. In the present invention, the bulky powder is favorably produced by dissolving a silicate salt having a composition of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  (Y: alkali metal atom) in the presence of a cationic surfactant at pH 11 or more to a concentration of 0.1 to 1.2 M; adjusting the solution to a pH of 10.5 or less, thus forming a rod-shaped micelle with the cationic surfactant and allowing the silicic acid to condensate on the rod-shaped micelle; and removing the cationic surfactant from the micellar condensate having the silicate salt formed as the external shell by the condensation above.

[0006] In addition in the present invention, the rod-shaped powder is favorably produced by dissolving a silicate salt having a composition of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  (Y: alkali metal atom)

in the presence of a cationic surfactant at pH 11 or more to a concentration of 0.3 to 1.2 M; adjusting the solution to a pH of 10.5 or less within 30 minutes, thus forming a rod-shaped micelle with the cationic surfactant and allowing the silicic acid to condensate on the rod-shaped micelle; and removing the cationic surfactant from the micellar condensate having the silicate salt formed as the external shell by the condensation above. In addition, the composition according to the present invention is characterized by containing the perfume-holding powder above.

[0007]

[Best Mode for Carrying Out the Invention] Recognizing the possibility of the mesoporous powder containing silicon oxide as the primary component, the inventors have conducted the following tests. Namely, 0.5 mol (0.5 M) of sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and 0.1 mol (0.1 M) of behenyltrimethylammonium chloride (BTC) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. The solution was kept at a temperature of 70°C at the time, added with 2 N hydrochloric acid immediately after solubilization at a flow rate of 120 mL/min, and adjusted to a pH of 8 to 9. Then, the solution was filtered, and the filter cake was washed with water and baked at 700°C for 3 hours, to give a rod-shaped mesoporous powder.

[0008] A linalool (perfume) holder was prepared by using the rod-shaped mesoporous powder and  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD). The holder was left in a thermostat oven at 40°C, and the linalool concentration in the headspace was determined by GC-MAS. Results are summarized in Fig. 1. The linalool concentration was expressed by its peak area value.

[0009] As apparent from the Fig., when linalool is placed alone, the headspace linalool concentration decreases rapidly with the passage of storage time. In contrast, when  $\beta$ -CD is used as a holder, the concentration decreases to the lowest after around 1 week, gradually increases since then for about one month, and then decreases as time further goes by. The change seems to be the result of the influence of decomposition or denaturation of  $\beta$ -CD rather than simply of the fluctuation in perfume vaporization rate.

On the other hand, when the rod-shaped mesoporous powder according to the present invention is used as a holder, the concentration reaches a steady state in about three days and does not vary significantly.

[0010] Further, noteworthy is the fact that when water is added to the perfume-holding powder according to the present invention, the perfume concentration in the headspace or the vaporization rate is increased drastically. Although still rather ambiguous, it seems to be because the mesoporous powder used in the present invention has micropores uniform in opening diameter; once a perfume is contained in the micropores, the contact area between the perfume and external air becomes almost identical with the micropore opening area independent of the change in the amount of the perfume added and thus the vaporization rate becomes constant; and the hydrophilicity of the internal surface of the micropores is relatively high, the perfume is replaced with water when water is injected, resulting in emission of the perfume outward from the micropores. The mesoporous powders particularly favorably used in the present invention are those prepared after examining the behavior of the water-soluble components obtained when silicic acid is dissolved in an alkali solution.

[0011] After studies, the inventors have found that it was possible to obtain an extremely uniform mesoporous powder by allowing silicate ions in the dissolved state at a ratio of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 2$  to condensate onto quaternary ammonium salt micelles. When the  $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$  ratio is greater than 2, the powder finally obtained undesirably has micropores lower in uniformity. For that reason, if a material having a  $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$  ratio of more than 2 such as water glass is used, it is generally not possible to obtain a uniform mesoporous powder because of the difficulty in restoring the dissolved state due to white turbidity generated in the presence of a cationic surfactant. Although there is a report (JP-A No. 5-503499) on a method of forming a mesoporous powder from a composition having a  $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$  ratio of 2 or more, the method is aimed at producing a mesoporous powder essentially containing an aluminium compound additionally and thus it is unfavorable

because of the concern about the possibility of denaturation of the perfume by the catalytic action of the aluminum compound. It is possible to produce a bulky or rod-shaped mesoporous powder when the silicate salt concentration is in a particular range, and rod-shaped mesoporous powder is particularly preferable among them from the viewpoint of perfume-holding capacity.

[0012] Hereinafter, favorable embodiments of the present invention will be described separately.

#### Silicate salt

The silicate salt for use in production of the mesoporous powder according to the present invention has a ratio of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  (Y: an alkali metal atom), and Na or K is particularly favorable as the alkali metal atom from the point of availability. The silicate salts can be produced by allowing various "silicon-containing materials" to react with an alkali, for example, NaOH. Examples of the "silicon-containing materials" include silicon oxide, silicate salts, silicon alkoxides, water glasses, and the like. Examples of the silicate salts include  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ , and the like.

[0013] Examples of the silicon alkoxides include tetramethyl orthosilicate, tetraethyl orthosilicate, and the like, and the alkoxides are favorably used as a mixture, for example with a silicate salt, because the reactivity thereof is lower alone. Examples of the water glasses include those of JIS No. 1, JIS No. 2, JIS No. 3, and the like. Most of these "silicon-containing materials" have a  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio of more than 2.0 and thus do not allow production of a uniform mesoporous powder because it is not possible to preserve the dissolved state in the presence of the cation surfactant described below. Thus, it is necessary to obtain a silicate salt at a ratio in the range of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  by solubilizing the silicon-containing materials by adding, for example, an alkali agent such as sodium hydroxide.

[0014] The silicate salt according to the present invention has the ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  less than 0.5, allows production of a mesoporous powder but leads to increase in cost due to

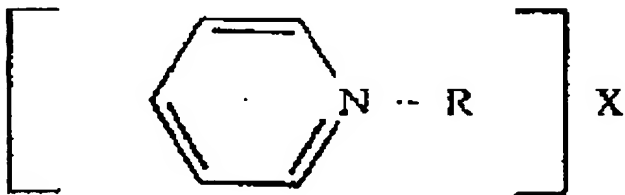
overuse of the alkali agent. Alternatively, if the ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  is 2 or more, the aqueous solution becomes more turbid in white and less dissolved, making it more difficult to provide a uniform mesoporous powder. For that reason, a ratio of  $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  is preferred and a ratio of  $0.5 \leq \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} \leq 1.9$  is particularly preferable in the present invention

**[0015] Cationic surfactant**

On the other hand, a quaternary ammonium salt is favorable as the cationic surfactant. Examples of the quaternary ammonium salts include quaternary alkylammonium salts,  $[\text{R}_4\text{N}] \text{X}$  and cyclic quaternary ammonium salts represented by the following Formula.

**[0016]**

**[Formula 1]**



Examples of the ammonium salts represented by the Formula above include those wherein R represents H, an alkyl group, an allyl group, benzyl group, phenyl group, hydroxyl group, or an hydroxyalkoxyl group; and X represents  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , and  $\text{NO}_3^-$ .

**[0017]** These quaternary ammonium salts should form a micelle when the aqueous solution is adjusted to a pH of 10.5 or less. It is particularly easier to produce a rod-shaped mesoporous powder when R of the quaternary ammonium salt above is an alkyl group having more than 18 carbons. It is also easier to produce a rod-shaped mesoporous powder in the presence of 0.1 to 3 M solution of a salt (e.g., NaCl or the like) having a counter anion other than silicate anion, such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , or  $\text{I}^-$  when R of the quaternary ammonium salt is an alkyl group having 18 carbons or fewer. The method of producing a mesoporous powder characteristic to the present invention comprises the following steps:

**[0018] Solubilization step**

A silicate salt and a cationic surfactant are mixed and heated to the room temperature or the temperature that the mixture is dissolved. If the pH during mixing is 11 or less or the ratio  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  is more than 2, an alkali agent is added until the pH becomes 11 or more and the  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio less than 2. The period for solubilization is relatively short at a period required for heating until the two components are solubilized.

[0019] The molar ratio of the cationic surfactant to the silicate salt is preferably 0.02 to 1.0 and particularly preferably 0.05 to 0.3. If the molar ratio of the cationic surfactant to the silicate salt is less than 0.02, the amount of the produced rod-shaped micelles of the cationic surfactant decreases, while if the molar ratio is over 1.0, unreacted cationic surfactant remains wastefully in a greater amount.

**[0020] Condensation step**

The solution prepared in the solubilization step above is adjusted to a pH of 10.5 or less by addition of an acid. As a result, the cationic surfactant or the spherical micelles thereof aggregate to form rod-shaped micelles. In addition, the silicate ions in the dissolved state at pH 11 or more aggregates at a pH of 10.5 or less, depositing silicic acid on the external surface of the rod-shaped micelles of the cationic surfactant.

**[0021] Surfactant-removing step**

After the dispersion containing the condensed powder is filtered, the cationic surfactant contained in the powder is removed. The surfactant is removed, for example, by washing with water, baking, or the like. The cationic surfactant is removed in this removal processing, leaving a mesoporous powder.

**[0022] Examination of the ratio  $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$**

First, the ratio  $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$  characteristic to the present invention is examined. A suitable amount of analytical grade sodium hydroxide (manufactured by Nakarai Tesque, Inc.) is dissolved in 1 L of ion-exchange water; 300 g of commercial silicon dioxide (#200, manufactured by Aerosil) is added thereto; and the mixture is stirred. The dispersion



was baked at 700°C for 5 hours, to give sodium silicate. Then, the inventors produced various sodium silicates at the ratios of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O shown in Table 1 and tried to produce mesoporous powders by using them as the starting material.

[0023]

[Table 1]

SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	0.5	1.0	1.5	2.0
PH	12.05	11.95	11.65	11.35
Dissolved state	Complete solubilization	Complete solubilization	Complete solubilization	Translucent
Specific surface area	1066	1126	1142	1052

[0024] X-ray diffraction measurement was also performed. The measurement was performed at a speed of two degrees (2θ) per minute by using JDX-350 manufactured by JEOL and a CuKα ray as the X-ray source. The slit width was 1 degree-0.2 mm-1 degree. The results showed that the sodium silicate was in the dissolved state, and the results by X-ray diffraction that the sodium silicate had a hexagonal structure. However, when sodium silicate was not completely dissolved, the hexagonal structure was not formed occasionally, prohibiting production of the mesoporous powder having uniform micropores.

[0025] As apparent from the Table above, the ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O is preferably less than 2.0, and thus use, for example, of water glass or the like having a ratio of 2.0 or more does not allow production of a suitable mesoporous powder. A ratio SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O up to approximately 1.9 was particularly favorable for forming the hexagonal structure consistently and producing uniform micropores.

[0026] Silicate salt concentration

In the present invention, it is favorable to adjust the concentration of silicate salt for

equalizing the mesoporous powder. A certain mole of sodium metasilicate and a certain mole of behenyltrimethylammonium chloride (BTC) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. The temperature of the solution was kept at 70°C; immediately after solubilization, an aqueous 2 N hydrochloric acid solution was added thereto at a speed of 120 mL/min; and the pH of the solution was adjusted to 8 to 9. Then, the solution was filtered and the filter cake was washed and baked at 700°C for 3 hours, to give a powder.

[0027]

[Table 2]

Meta silicate concentration (M)	0.15	0.5	1.0	1.5
BTC (M)	0.03	0.1	0.2	0.3
Aspect	Bulky	Rod-shaped mesoporous	Rod-shaped mesoporous	Rod-shaped nonporous
	Fig. 2	Fig. 3	Fig. 4	Fig. 5

[0028] As apparent from the results, the solution containing silicic acid at a concentration of 0.15 M gave a bulky mesoporous powder. The solution at 1.5 M tended to give a rod-shaped powder, which had almost no openings. Studies by the inventors confirmed that a solution at a silicate salt concentration of 0.1 to 0.5 M gave a bulky mesoporous powder and a solution at 0.3 to 1.2 M a rod-shaped mesoporous powder. Solutions having a silicate salt concentration in the range of 0.3 to 0.5 M gave a mixture of these forms, and the abundance ratio between them varied depending on other conditions described below.

[0029] From the results above, the silicic acid concentration is preferably 0.1 to 1.2 M for production of a mesoporous powder in the present invention and 0.3 to 1.2 M for production of a rod-shaped mesoporous powder.

**[0030] Addition rate of the acid for pH adjustment**

For production of mesoporous powders in the present invention, the addition rate of the acid added in the condensation step for pH adjustment is favorably controlled. In the similar way as above, 0.5 mole of sodium metasilicate and 0.1 mole of behenyltrimethylammonium chloride (BTC) were dissolved in 1 L of ion-exchange water (pH 11.5). The temperature of the solution was kept at 70°C; immediately after solubilization, an aqueous 2 N hydrochloric acid solution was added thereto; and the pH of the solution was adjusted to 9. The addition rate of 2 N-hydrochloric acid was changed during addition. Then, the solution was filtered and the filter cake was washed and baked at 700°C for 3 hours, to give a powder.

**[0031]**

**[Table 3]**

Hydrochloric acid addition rate	2 mL/min	120 mL/min
Period needed for pH change	150 min	2.5 min

Aspect	Bulky mesoporous	Rod-shaped mesoporous
	Fig. 6	Fig. 3

**[0032]** As apparent from the results, a bulky mesoporous powder was obtained at an 2 N-hydrochloric acid addition rate of 2 mL/min, while a rod-shaped mesoporous powder was obtained at 120 mL/min. Further detailed studies showed that in order to obtain a rod-shaped mesoporous powder particularly preferable in the present invention, the hydrochloric acid addition rate under the condition above was favorably 10 mL/min (period needed for pH change: 30 min or less).

**[0033] Concentration of the acid for pH adjustment**

In the present invention, it is favorable to control the concentration of the acid for pH adjustment added in the condensation step in order to produce a powder, in particular a favorable rod-shaped powder. In the similar way as above, 0.5 mole of sodium metasilicate and 0.1 mole of behenyltrimethylammonium chloride (BTC) were dissolved in 1 L of ion-exchange water (pH11.5). The temperature of the solution was kept at 70°C; immediately after solubilization, an aqueous 2 N hydrochloric acid solution was added thereto at a speed of 120 mL/min; and the pH of the solution was adjusted to 9. Then, the solution was filtered and the filter cake was washed and baked at 700°C for 3 hours, to give a powder.

[0034]

[Table 4]

Hydrochloric acid addition rate	0.2N	2 N	5 N
Period needed for pH change	35 min	2.5 min	1 min
Aspect	Bulky Mesoporous  Fig. 7	Rod-shaped mesoporous  Fig. 3	Rod-shaped mesoporous  Fig. 8

[0035] As apparent from the results, a bulky mesoporous powder was obtained when 0.2 N-hydrochloric acid was used, while a rod-shaped mesoporous powder when 2 N or higher hydrochloric acid was used. A pH adjustment period of 30 min or more also resulted in a bulky powder, while a period of 30 min or less more likely resulted in a rod-shaped powder. In particular, a rod-shaped mesoporous powder, when used as the perfume-holding powder according to the present invention, exerted an excellent perfume-holding action; and for that reason, the rod-shaped mesoporous powder is preferable.

[0036] Then, deodorant powders shown in the following Table 5 were prepared, and the

technical merits of the perfume-holding powders according to the present invention were examined. In either case, the perfume concentration was adjusted to be 1% in the composition.

[Table 5]

	Test No. 1	Test No. 2	Test No. 3	Test No. 4
<b>Perfume</b>				
Perfume-holding powder	5.0			
Perfume-holding silica gel		5.0		
Perfume-holding cyclodextrin			5.0	
Pure perfume				1.0
<b>Ordinary powder</b>				
Aluminium chlorohydrate	5.0	5.0	5.0	5.0
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0
Talc	80.0	80.0	80.0	84.0
<b>Oil</b>				
Liquid paraffin	5.0	5.0	5.0	5.0
<b>Technical merits</b>				
Scent of product (after 3 days)	+	++	++	+++
Scent of product (after 1 month)	+	+	++	+
Scent during use (after 1 month)	+++	+	++	+

[0037] In production of each test deodorant powder, respective powders were fed into and blended uniformly in a Henschel Mixer; then other components were added; and then the mixture was stirred uniformly. The resulting mixture was pulverized in an atomizer and press-molded in a container, to give a deodorant powder. The powders thus obtained were stored at room temperature in openness.

[0038] As apparent from the results above, the deodorant powders employing the perfume-holding powder according to the present invention do not emit the scent of product so intensely and preserve a faint scent condition, but emit a rather intense scent, replacing the sweat or sebum on the skin during use. In addition, the deodorant powder according to the present invention was effective in sebum absorption, favorably suppressing the greasy feeling after use.

[0039] Next, the present inventors have examined the ratio of the mesoporous powder to the perfume and the technical merits thereof.

[Table 6]

Formulation	No. 5	6	6	7	8	9	10	11	12
Mesoporous powder	0.01	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	80.0
Perfume	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ordinary powder									
Aluminium chlorohydrate	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Talc	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance
Oil									
Liquid paraffin	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

---

**Scent**

Immediately after production	++	++	++	+	+	+	+	+	+
After 1 month	+	+	+	+	+	+	+	+	+
During use	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++

---

[0040] As apparent from the Table 6 above, formulations containing 0.01 to 0.1 part by weight of mesoporous powder with respect to 1 part by weight of perfume, although they can be pulverized satisfactorily, often lead to more intense vaporization of the perfume during storage, resulting in slight decrease in the intensity of the scent during use, although the intensity was still in the practical range. In addition, when the mesoporous powder is contained in an amount of more than 30 parts by weight, the scent intensity seems to decline, probably because there are too many openings in the mesoporous powders. Therefore, the blending ratio of the perfume to the mesoporous powder is preferably approximately 1:0.5 to 1:30 by weight. The mesoporous powder according to the present invention is effective in preventing exfoliation of the powder due to its superior oil and water adsorption properties.

[0041] In the present invention, for production of a perfume-holding powder, it is only necessary to blend a liquid or liquefied perfume with the mesoporous powder obtained in the manner described above. It is also favorable to hydrophobilize or hydrophilize the surface of the mesoporous powder according to the kinds of the materials used or the formulations wherein the perfume-holding powder is formulated,

[0042]

[EXAMPLE] Hereinafter, the present invention will be described in detail with reference to EXAMPLEs.

**EXAMPLE 1**

#### **Production of bulky mesoporous powder**

To a solution of 400 g of analytical grade sodium hydroxide (manufactured by Nakarai Tesque, Inc.) in 1 L of ion-exchange water, added was 300 g of commercial silicon dioxide (#200, manufactured by Aerosil), and the mixture was stirred. The dispersion was baked at 700°C for 5 hours, to give sodium silicate ( $\text{NaSiO}_3$ ). Then, 0.5 mol of sodium silicate and 0.1 mol of stearyltrimethylammonium chloride were added to 1 L of ion-exchange water and dissolved therein at 50°C. The pH of the solution was 11.8. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was further filtered, and the filter cake was washed with water repeatedly for 5 times, then washed with acetone, and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky mesoporous powder.

#### **[0043] EXAMPLE 2**

##### **Production of bulky mesoporous powder**

0.5 mol of commercially available anhydrous sodium metasilicate (manufactured by Nakarai Tesque, Inc.) and 0.1 mol of stearyltrimethylammonium chloride were added to 1 L of ion-exchange water and dissolved therein at 70°C. The pH of the solution was 11.75. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was further filtered, and the filter cake was washed with water repeatedly 5 times, then washed with acetone and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky mesoporous powder. Fig. 9 is a TEM photograph of the bulky mesoporous powder obtained in the manner described above. The Fig. shows openings stretching in parallel in the powder, and further observation in an analogous manner revealed that the opening depth in the present invention was 50 to 300 nm.

#### **[0044] EXAMPLE 3**

##### **Production of bulky mesoporous powder**

To a solution of 30 g of analytical grade sodium hydroxide (manufactured by Nakarai Tesque, Inc.) dissolved in 1 L of ion-exchange water, 30 g of commercial silicon dioxide



(#200, manufactured by Aerosil) was added, and the mixture was stirred. 0.1 mol of stearyltrimethylammonium chloride was added to and dissolved in the solution at 70°C. The pH of the solution was 11.5. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was further filtered and the filter cake was washed with water repeatedly 5 times and then washed with acetone and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky mesoporous powder. The X-ray diffraction pattern of the mesoporous powder thus obtained is shown in Fig. 10, the nitrogen adsorption isotherm in Fig. 11, and the distribution of opening diameters in Fig. 12, respectively.

[0045] The X-ray diffraction pattern shown in Fig. 10 shows four diffraction peaks indicating a hexagonal structure. In addition, the sharp rise at a relative vapor pressure ( $P/p_0$ ) of around 0.35 in the nitrogen adsorption isotherm shown in Fig. 11 indicates the uniformity of opening diameter and, more specifically, the opening diameter distribution shown in Fig. 12.

[0046] Next, an X-ray diffraction pattern of a mesoporous powder prepared in an analogous manner except that the sodium hydroxide was replaced with an equimolar amount of potassium hydroxide is shown in Fig. 13. The Fig. reveals that any alkalis other than sodium hydroxide may be used for production of the mesoporous powder according to the present invention.

#### [0047] EXAMPLE 4

##### Production of bulky mesoporous powder

0.5 mol of commercially available anhydrous sodium metasilicate (Nakarai Tesque, Inc.) and 0.1 mol of cetyltrimethylammonium chloride was added to and dissolved in 1 L of ion-exchange water at 70°C. The pH of the solution was 11.84. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was additionally filtered and the filter cake was washed with water repeatedly 5 times and then washed with acetone and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky

mesoporous powder.

**[0048] EXAMPLE 5**

**Production of bulky mesoporous powder**

0.5 mol of commercially available anhydrous sodium metasilicate (Nakarai Tesque, Inc.) and 0.5 mol of lauryltrimethylammonium chloride were added to and dissolve in 1 L of ion-exchange water at 70°C. The pH of the solution was 11.92. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was additionally filtered and the filter cake was washed with water repeatedly 5 times and then washed with acetone and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky mesoporous powder.

**[0049] EXAMPLE 6**

**Production of bulky mesoporous powder**

0.5 mol of commercially available sodium orthosilicate (Nakarai Tesque, Inc.), 0.1 mol of stearyl trimethylammonium chloride, and 0.1 mol of phenyltrimethylammonium chloride were added to and dissolved in 1 L of ion-exchange water at 70°C. The pH of the solution was 12.05. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was further filtered and the filter cake was washed with water repeatedly 5 times and then washed with acetone and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky mesoporous powder.

**[0050] EXAMPLE 7**

**Production of bulky mesoporous powder**

0.5 mol of stearyl trimethylammonium chloride was added to and dissolved in a liquid mixture of 500 g of commercially available water glass ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ : 2.0) and 500 g of ion-exchange water at 70°C. The pH of the solution was 11.68. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was additionally filtered and the filter cake was washed with water repeatedly 5 times and then washed with acetone and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky

mesoporous powder.

**[0051] EXAMPLE 8**

**Production of bulky mesoporous powder**

30 g of SiO<sub>2</sub> and 0.1 mol of stearyltrimethylammonium chloride were dispersed in 1 L of ion-exchange water and then dissolved by addition of 2 g of NaOH, and the mixture was stirred at 70°C for 3 hours. The pH of the solution was 11.23. The solution was further adjusted to pH 8.5 by gradual addition of 2 N-HCl. The solution was additionally filtered and the filter cake was washed with water repeatedly 5 times and then washed with acetone and dried. The dried powder was baked at 700°C for 5 hours, to give a bulky mesoporous powder.

[0052] Physical properties of the mesoporous powder prepared in each EXAMPLE above are summarized in the following Table 7.

[Table 7]

	$d_{100}(\text{\AA})$	$a_0(\text{\AA})$	S.S.A ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total Pore Volume (cc)
EXAMPLE 1	36.78	42.47	1125	2.06
EXAMPLE 2	38.38	44.32	1074	1.73
EXAMPLE 3	35.31	40.77	1210	1.84
EXAMPLE 4	34.62	39.98	1165	1.01
EXAMPLE 5	33.31	38.46	637	0.51
EXAMPLE 6	36.78	42.47	1077	2.32
EXAMPLE 7	37.56	43.37	1220	1.22
EXAMPLE 8	36.03	41.61	1242	1.01

**[0053] EXAMPLE 9**

#### **Preparation of rod-shaped mesoporous powder**

0.5 mol of sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and 0.1 mol of behenyltrimethylammonium chloride (BTC) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. The temperature of the solution was kept at  $70^\circ\text{C}$ , and immediately after solubilization, the solution was adjusted to pH 8 to 9 by addition of 2 N hydrochloric acid at a flow rate of 120 mL/min. Then, the solution was filtered, and the filter cake was washed with water and baked at  $700^\circ\text{C}$  for 3 hours. The X-ray diffraction pattern of the rod-shaped mesoporous powder thus obtained is shown in Fig. 14, the nitrogen adsorption isotherm in Fig. 15, and the distribution of opening diameters in Fig. 16, respectively.

[0054] The results of X-ray diffraction in Fig. 14 show four diffraction peaks indicating a hexagonal structure. In addition, the steep rise at a relative vapor pressure ( $P/p_0$ ) of around 0.45 in the nitrogen adsorption isotherm shown in Fig. 15 indicates the uniformity of opening diameter, more specifically, the opening diameter distribution shown in Fig. 16. Properties of the bulky and rod-shaped mesoporous powders produced in similar method are compared as follows:

[0055]

[Table 8]

Bulky mesoporous powder		Rod-shaped mesoporous powder
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0.5 mol/l	0.5 mol/l
Specific surface area	1,100 $\text{m}^2/\text{g}$	900 $\text{m}^2/\text{g}$
Oil adsorption amount	300 mL/100 g	500 mL/100 g
Micropore diameter	30A	35A

As apparent from the Table 8 above, the rod-shaped mesoporous powder has a specific

surface smaller than that of the bulky mesoporous powder, but has a larger oil adsorption capacity and thus an excellent oil adsorption property.

**[0056] EXAMPLE 10**

**Preparation of rod-shaped mesoporous powder**

0.5 to 1.2 mol of sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) and 0.05 to 0.24 mol of behenyltrimethylammonium chloride (BTC) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. The temperature of the solution was kept at 70°C, and immediately after solubilization, the solution was adjusted to pH 8 to 9 by addition of 2 N hydrochloric acid. Then, the solution was filtered, and the filter cake was washed with water and baked at 700°C for 3 hours, to give a rod-shaped mesoporous powder. The ratio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{BTC}$  was 1/0.1 or 1/0.2. In this range, it was possible to prepare a rod-shaped mesoporous powder in either case.

**[0057] EXAMPLE 11**

**Preparation of rod-shaped mesoporous powder**

0.5 to 1.2 mol of sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 0.05 to 0.24 mol of stearyltrimethylammonium chloride (STC), and 0.5 to 2 mol of sodium chloride (NaCl) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. A rod-shaped mesoporous powder was prepared hereinafter in a similar manner to EXAMPLE 10. The ratio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{STC}/\text{NaCl}$  was 1/0.1/1 to 4 or 1/0.2/1 to 2. In this range, it was possible to prepare a rod-shaped mesoporous powder in either case.

**[0058] EXAMPLE 12**

**Preparation of rod-shaped mesoporous powder**

0.5 to 1.2 mol of sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 0.05 to 0.24 mol of stearyltrimethylammonium chloride (STC), and 0.5 to 2 mol of sodium bromide (NaBr) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. A rod-shaped mesoporous powder was prepared hereinafter in a similar manner to EXAMPLE 10. The ratio of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{STC}/\text{NaBr}$  was 1/0.1/1 to 4 or 1/0.2/1 to 2. In this range, it was possible to

prepare a rod-shaped mesoporous powder in either case.

**[0059] EXAMPLE 13**

**Preparation of rod-shaped mesoporous powder**

0.5 to 1.2 mol of sodium orthosilicate ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) and 0.05 to 0.24 mol of behenyltrimethylammonium chloride (BTC) were dissolved in 1 L of ion-exchange water.

A rod-shaped mesoporous powder was prepared hereinafter in a similar manner to EXAMPLE 10. The ratio of  $\text{Na}_4\text{SiO}_4/\text{BTC}$  was 1/0.1 to 1/0.2. In this range, it was possible to prepare a rod-shaped mesoporous powder in either case.

**[0060] EXAMPLE 14**

**Preparation of rod-shaped mesoporous powder**

0.5 to 1.2 mol of sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 0.05 to 0.24 mol of behenyltrimethylammonium chloride (BTC), and 0 to 0.5 mol of silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. A rod-shaped mesoporous powder was prepared hereinafter in a similar manner to EXAMPLE 10. The amount of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  was less than 1.3 mol. In this range, it was possible to prepare a rod-shaped mesoporous powder in either case.

**[0061] EXAMPLE 15**

**Preparation of rod-shaped mesoporous powder**

0.5 to 1.2 mol of sodium metasilicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 0.05 to 0.24 mol of stearyltrimethylammonium bromide (STB), and 0.2 to 2 mol of sodium bromide ( $\text{NaBr}$ ) were dissolved in 1 L of ion-exchange water. A rod-shaped mesoporous powder was prepared hereinafter in a similar manner to EXAMPLE 10. The ratio of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{STB}/\text{NaBr}$  was 1/0.1/1 to 4 or 1/0.2/1 to 2. In this range, it was possible to prepare a rod-shaped mesoporous powder in either case.

[0062] The rod-shaped mesoporous powders produced according to the invention are extremely higher in oil adsorption efficiency as described above, and thus, when used as blended in external preparations for the skin such as cosmetics, improves the adhesiveness

to the skin by adsorbing the sebum adequately. The blending ratio of a perfume-holding powder to an external preparation for the skin when they are blended may optionally vary according to the form of the cosmetic, but is generally 0.1 to 80 wt %. The blending ratio thereof in emulsified or dispersed products is generally 0.1 to 10 wt %, while that in powdery or pressed powder products is generally 0.1 to 70 wt %.

[0063] In addition to the perfume-holding powder, other components commonly used in external preparations may be blended in the range in quality and quantity that does not impair the advantageous effects of the present invention. Examples of the additives include moisturizing agents, waxes, pigments, oils, surfactants, antiseptic materials, antioxidants, chelating agents, alkalis, water-soluble polymers, oil-soluble polymers, clay minerals, and the like. Hereinafter, typical cosmetic formulations containing the perfume-holding powder will be described as examples of the present invention.

[0064]

**Formulation No. 1 Lipstick**

Polyethylene wax	3%
Ceresin wax	10
Carnauba wax	2
Candelilla wax	5
Liquid paraffin	30
Castor oil	15
Di-2-heptylundecanoic acid glycerin	20
Olive oil	11
Red iron oxide	0.2
Red 202	1.8
Perfume-holding powder	2

<Production method> The oils and waxes were dissolved by heating at 85 to 90°C, and after addition of the pigments, the mixture was dispersed. The liquid was immediately

deaerated under reduced pressure, transferred into a predetermined container, and cooled, to give a lipstick. The lipstick was hardly removed after application.

[0065]

**Formulation No. 2 Pressed eye shadow**

<b>Talc</b>	<b>26</b>
<b>Mica</b>	<b>35</b>
<b>Titanium-coated mica</b>	<b>20</b>
<b>Liquid paraffin</b>	<b>2.8</b>
<b>Dimethylpolysiloxane (6cs)</b>	<b>2</b>
<b>Perfume-holding powder</b>	<b>5</b>
<b>Sorbitan monooleate</b>	<b>1</b>
<b>Ultramarine</b>	<b>8</b>
<b>Red 201</b>	<b>0.2</b>

<Production method> The powders above except titanium-coated mica were blended in a Henschel Mixer, and then, the oils and the surfactant were added thereto, and the mixture was pulverized in a pulverizer. Further, titanium-coated mica was added thereto, and the mixture was blended uniformly in the Henschel Mixer. The mixture was press molded in a predetermined shallow dish, to give an eye shadow.

[0066]

**Formulation No. 3 Baby powder**

<b>Perfume-holding powder</b>	<b>40</b>
<b>Talc</b>	<b>58.7</b>
<b>Citric acid</b>	<b>0.2</b>
<b>Bengala</b>	<b>0.01</b>
<b>Liquid paraffin</b>	<b>1</b>
<b>Perfume</b>	<b>0.09</b>

<Production method> A solution of citric acid in 99% alcohol was added to talc, and the



mixture was blended in a Henschel Mixer and then heated at 80°C for removal of alcohol. Other ingredients were added thereto, and the mixture was pulverized in an atomizer. The resulting powder was transferred into a predetermined container, to give a baby powder.

[0067]

**Formulation No. 4 Emulsified foundation**

Stearic acid	0.7
Isopropyl myristate	4
Squalane	22
Polyoxyethylene (10 mole) stearyl ether	2
Cetyl alcohol	0.3
Talc	7
Perfume-holding powder	3
Iron oxide pigment	2.5
Red 202	0.5
Antiseptic	0.09
Triethanolamine	0.42
Propylene glycol	5
Purified water	52.19
Perfume	0.3

<Production method> The oils and the surfactants were dissolved by heating, the pigments were added thereto, and the mixture was dispersed uniformly. Triethanolamine and propylene glycol dissolved and heated in purified water were added thereto, and the mixture was emulsified. The emulsion was cooled while stirred, added uniformly with the perfume, and filled into a container, to give an emulsified foundation.

[0068]

**Formulation No. 5 Rouge**

<b>Talc</b>	<b>30</b>
<b>Mica</b>	<b>35</b>
<b>Titanium oxide</b>	<b>3</b>
<b>Titanium-coated mica</b>	<b>5.5</b>
<b>Red 202</b>	<b>0.5</b>
<b>Perfume-holding powder</b>	<b>3</b>
<b>Sorbitan diisostearate</b>	<b>1</b>
<b>Squalane</b>	<b>7</b>
<b>Methylphenylpolysiloxane</b>	<b>15</b>

**<Production method> The pigments were blended and added with other ingredients that were previously heated and dissolved, and the resulting mixture was blended and pulverized. The powder was molded in a shallow dish, to give a pressed rouge.**

**[0069]**

**Formulation No. 6 Liquid eye liner**

<b>Isoparaffin</b>	<b>58.97</b>
<b>Hydrocarbon resin</b>	<b>5</b>
<b>Carnauba wax</b>	<b>1</b>
<b>Candelilla wax</b>	<b>5</b>
<b>Cholesterol</b>	<b>2</b>
<b>Ethyl alcohol</b>	<b>5</b>
<b>Purified water</b>	<b>8</b>
<b>Organic-modified montmorillonite</b>	<b>3</b>
<b>Iron oxide black</b>	<b>10</b>
<b>Perfume-holding powder</b>	<b>1</b>
<b>Sorbitan monostearate</b>	<b>1</b>
<b>Perfume</b>	<b>0.03</b>

**<Production method> The activators, water, organic-modified montmorillonite and**

pigment were added to part of isoparaffin, and the mixture was stirred and dispersed uniformly and heated to 85°C. The other isoparaffin, resins, and waxes were placed in a tank and dissolved uniformly by heating at 90°C. The dispersion previously prepared was added thereto, and the mixture was stirred and dispersed at 85°C to 90°C, added with the perfume, and cooled gradually to 30°C. The mixture was filled into a predetermined container, to give a water-resistant eyeliner.

[0070]

**Formulation No. 7 Two-way foundation**

Silicone-treated titanium oxide	20
Silicone-treated mica	22
Silicone-treated iron oxide	3
Perfume-holding powder	5
Liquid paraffin	4.5
Methylpolysiloxane (100cs)	25
Methyl hydrogen polysiloxane (20cs)	20
Sorbitan sesquioleate	0.5

<Production method> The pigments were uniformly blended and added with the oils and activators, and the resulting mixture was blended further. The mixture was pulverized in an atomizer and press molded in a predetermined shallow dish. As described above, the external preparations for the skin containing a perfume-holding powder are superior in perfume-holding properties and firmly attached to the skin, and thus provide a favorable feeling when used.

[0071]

[Advantageous Effect of the Invention] As described above, the perfume-holding powder according to the present invention and the composition including the same can hold a perfume consistently for an extended period of time and emit the perfume at a constant velocity, as the perfume is contained in the mesoporous powder containing silicon oxide as

the primary component and having uniform minute micropores.

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Fig. 1]** A graph showing the perfume-holding action of a perfume-holding powder according to the present invention.

**[Fig. 2]** A photograph showing the relationship between silicate salt concentration (0.15 M) and crystalline state.

**[Fig. 3]** A photograph showing the relationship between silicate salt concentration (0.5 M) and crystalline state.

**[Fig. 4]** A photograph showing the relationship between silicate salt concentration (1.0 M) and crystalline state.

**[Fig. 5]** A photograph showing the relationship between silicate salt concentration (1.5 M) and crystalline state.

**[Fig. 6]** A photograph showing the relationship between addition rate of an acid for pH adjustment (2 mL/min) and crystalline state.

**[Fig. 7]** A photograph showing the relationship between concentration of an acid for pH adjustment (0.2 N) and crystalline state.

**[Fig. 8]** A photograph showing the relationship between concentration of an acid for pH adjustment (5.0 N) and crystalline state.

**[Fig. 9]** A TEM photograph showing the structure of a bulky mesoporous powder obtained in the present invention.

**[Fig. 10]** An X-ray diffraction pattern of a bulky mesoporous powder obtained in the present invention.

**[Fig. 11]** The nitrogen-adsorption isotherm of the mesoporous powder shown in Fig. 10.

**[Fig. 12]** A drawing showing the opening diameter distribution of the mesoporous powder shown in Fig. 10.

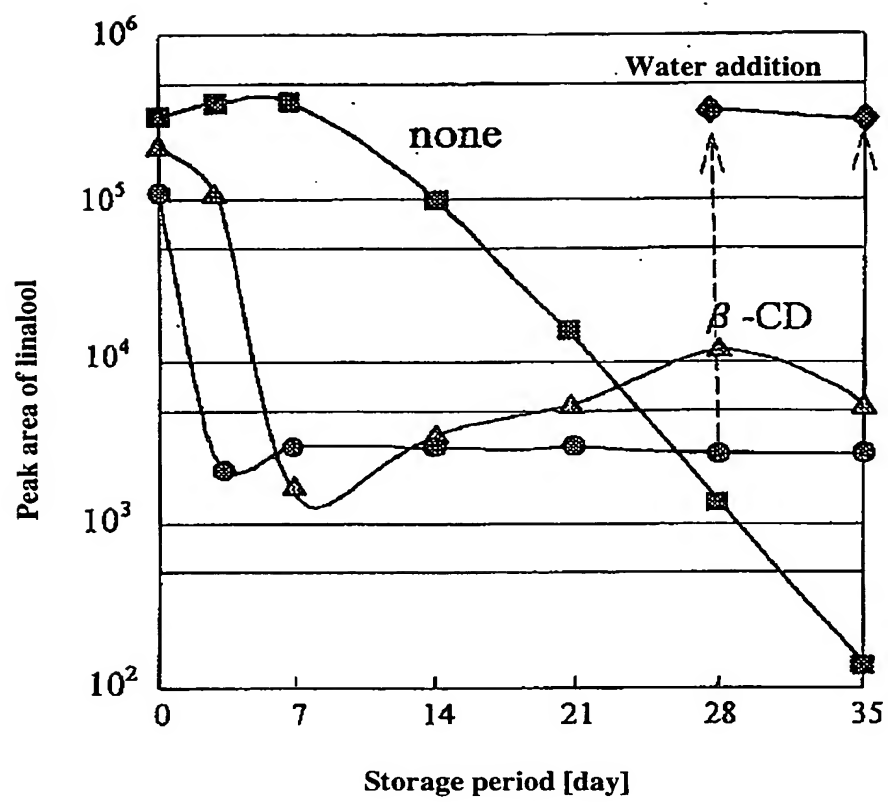
**[Fig. 13]** An X-ray diffraction chart of a bulky mesoporous powder obtained in the present invention.

**[Fig. 14] An X-ray diffraction chart of a rod-shaped mesoporous powder obtained in the present invention.**

**[Fig. 15] The nitrogen-adsorption isotherm of the mesoporous powder shown in Fig. 14.**

**[Fig. 16] A chart showing the opening diameter distribution of the mesoporous powder shown in Fig. 14.**

Fig. 1



Best Available Copy

Fig. 2



Fig. 3



Best Available Copy

Fig. 4

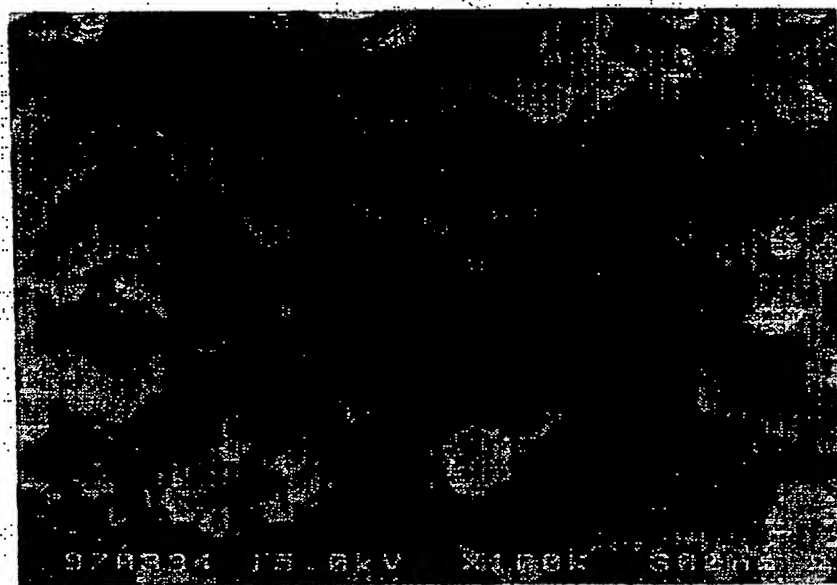


Fig. 5



Best Available Copy



Fig. 6

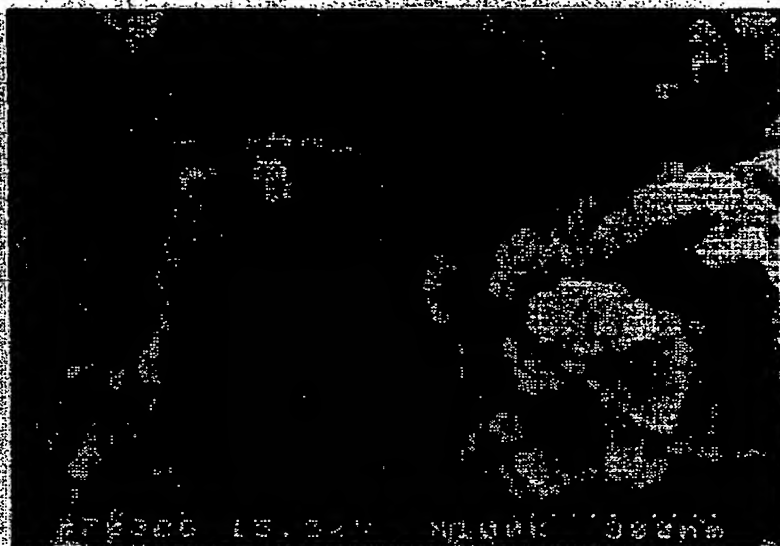
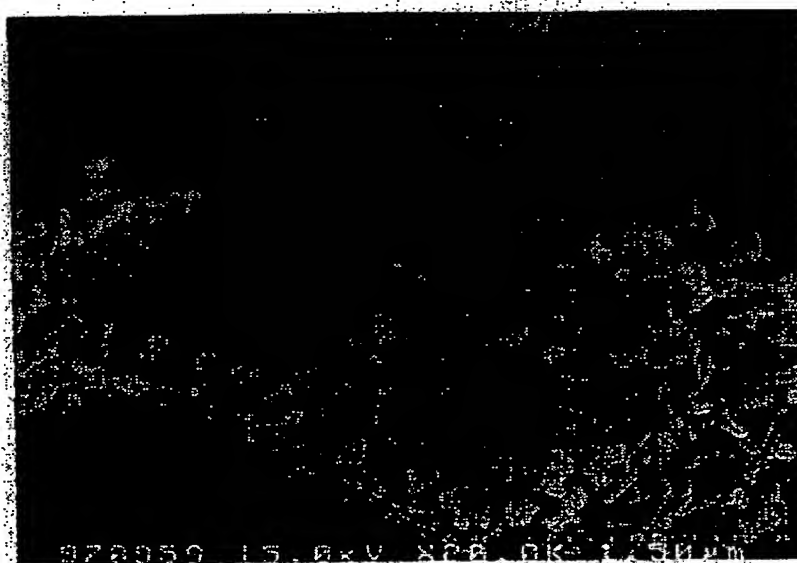


Fig. 7



Best Available Copy

Fig. 8



Fig. 9



Best Available Copy

Fig. 10

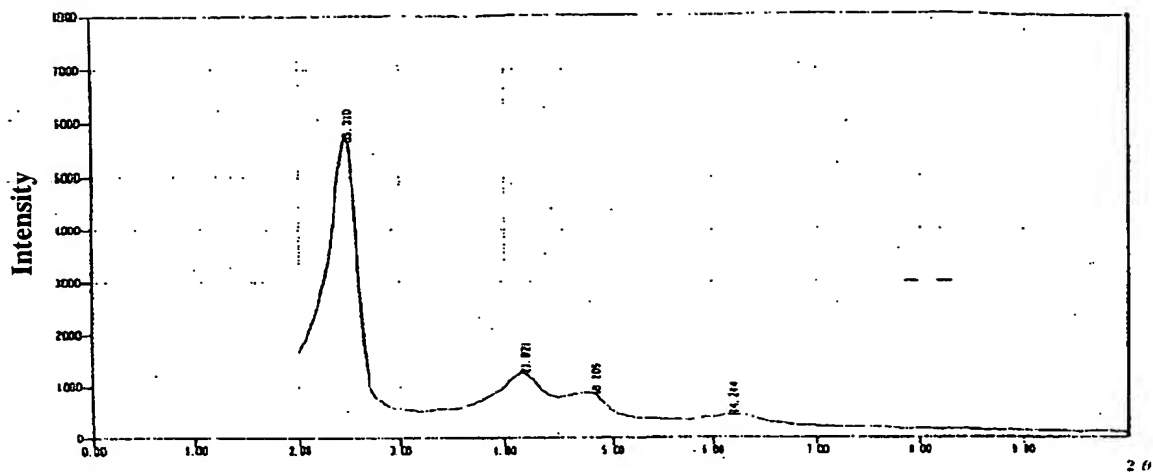
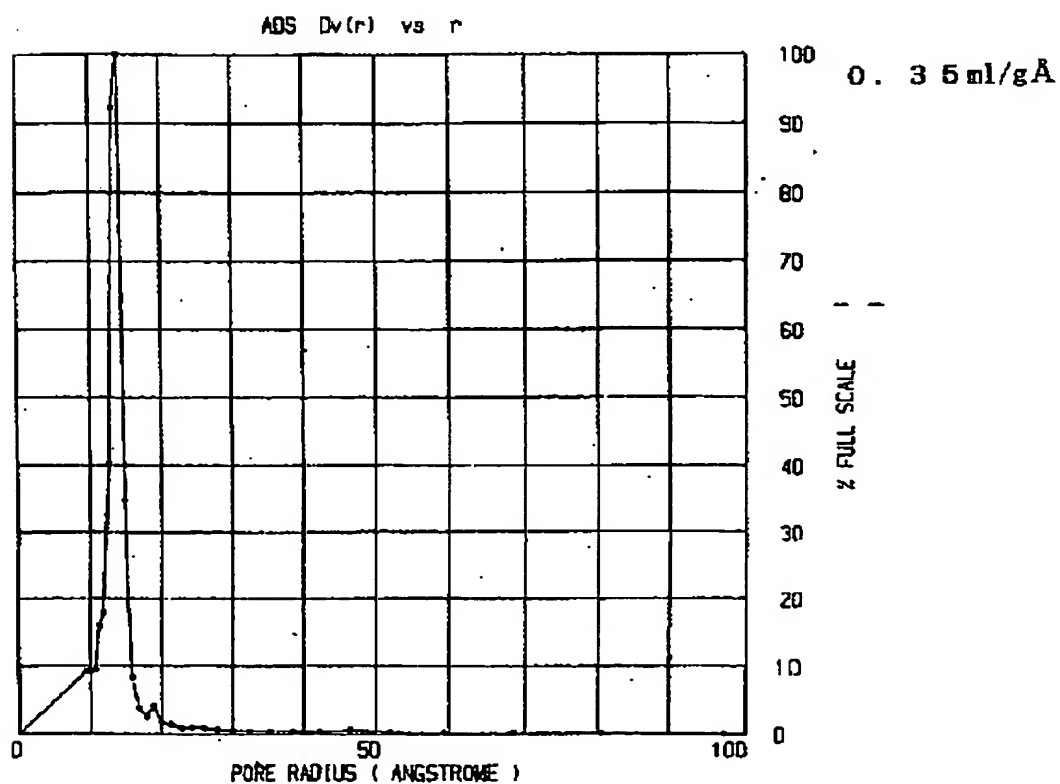
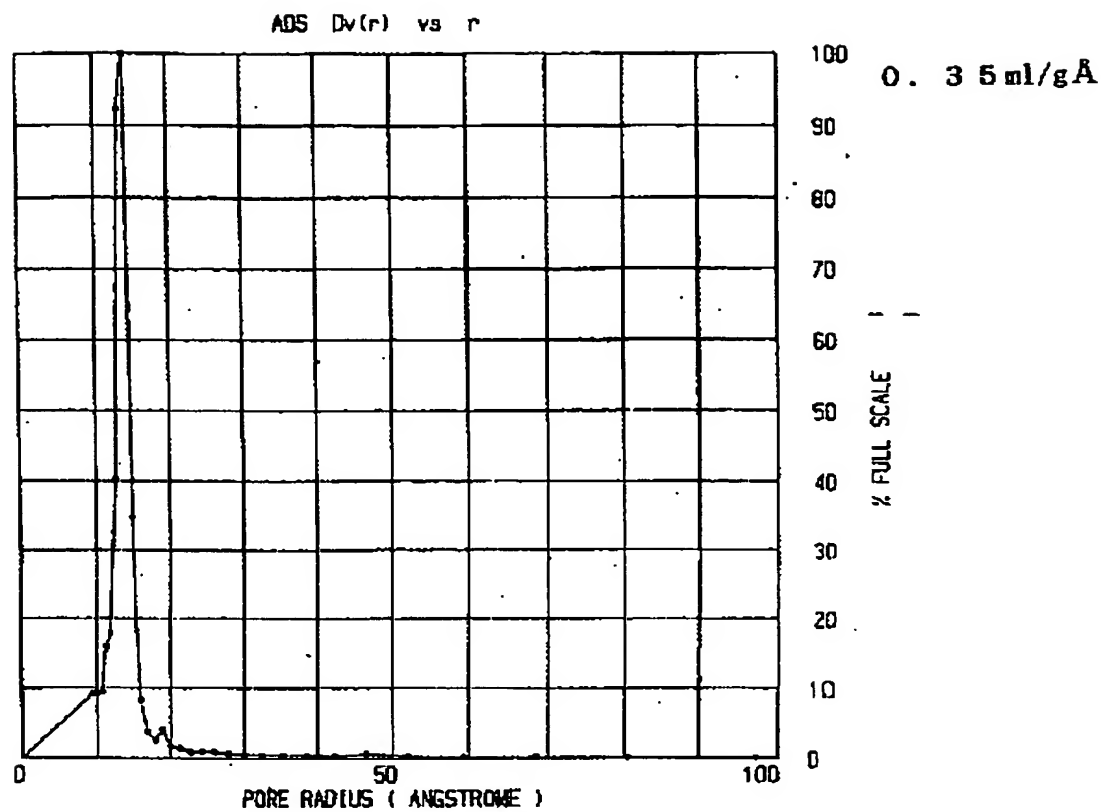


Fig. 11



Best Available Copy

Fig. 12



Best Available Copy

Fig. 13

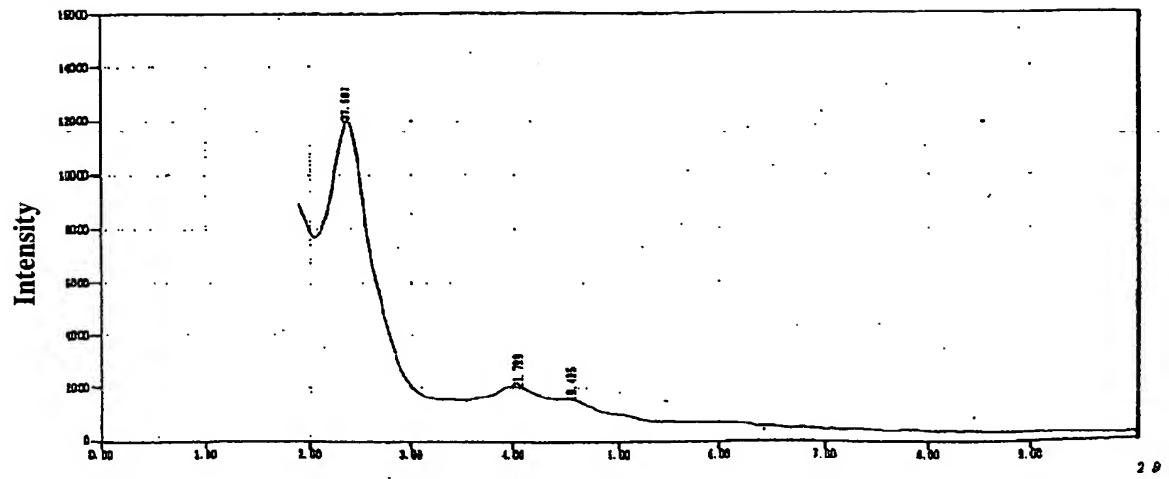


Fig. 14

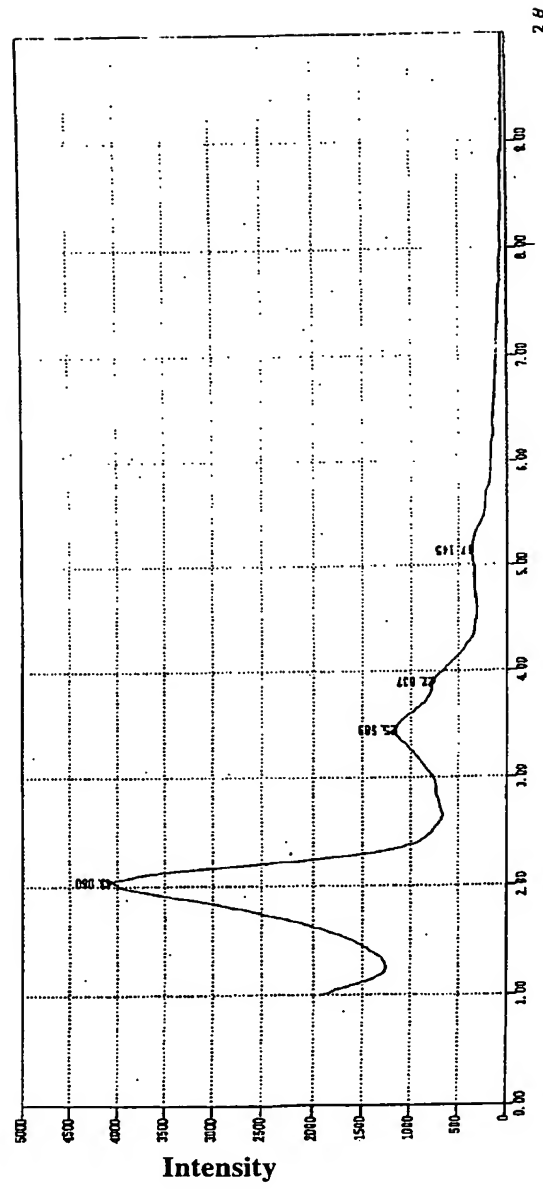


Fig. 15

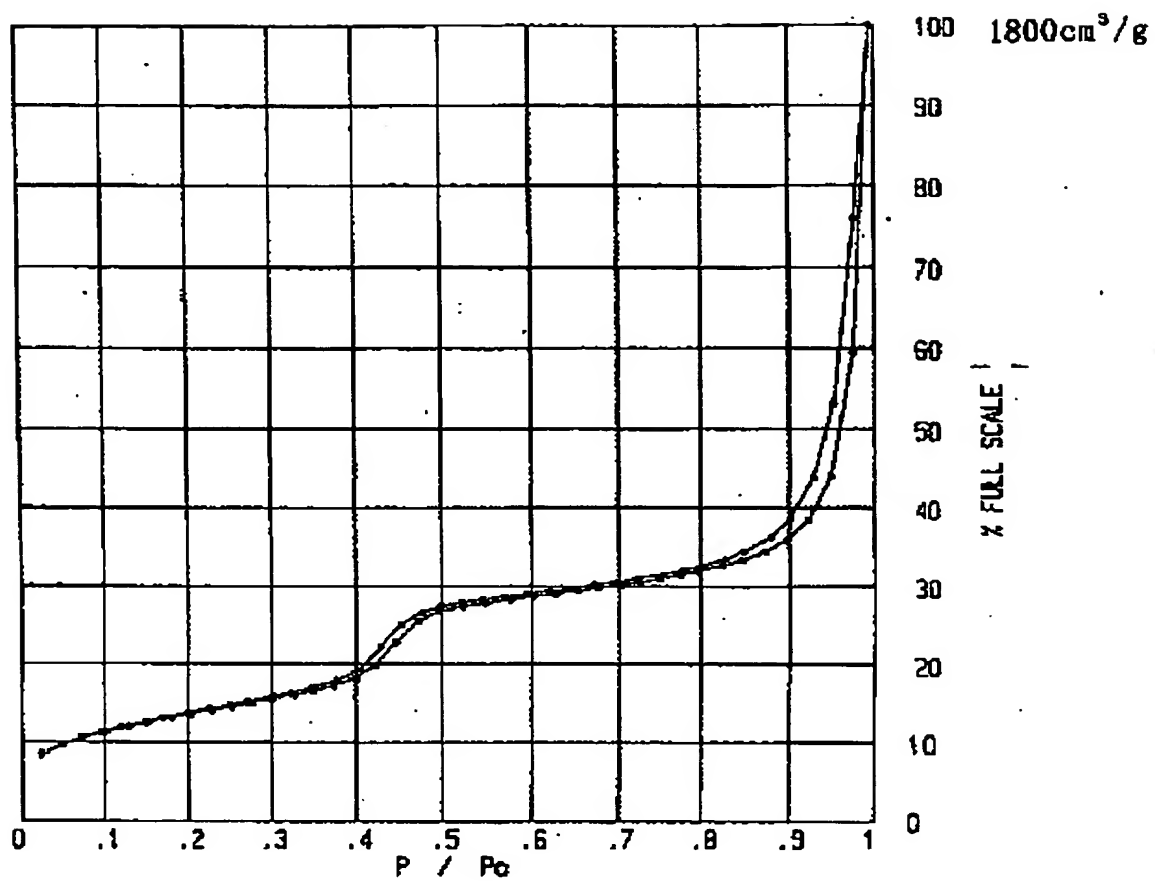
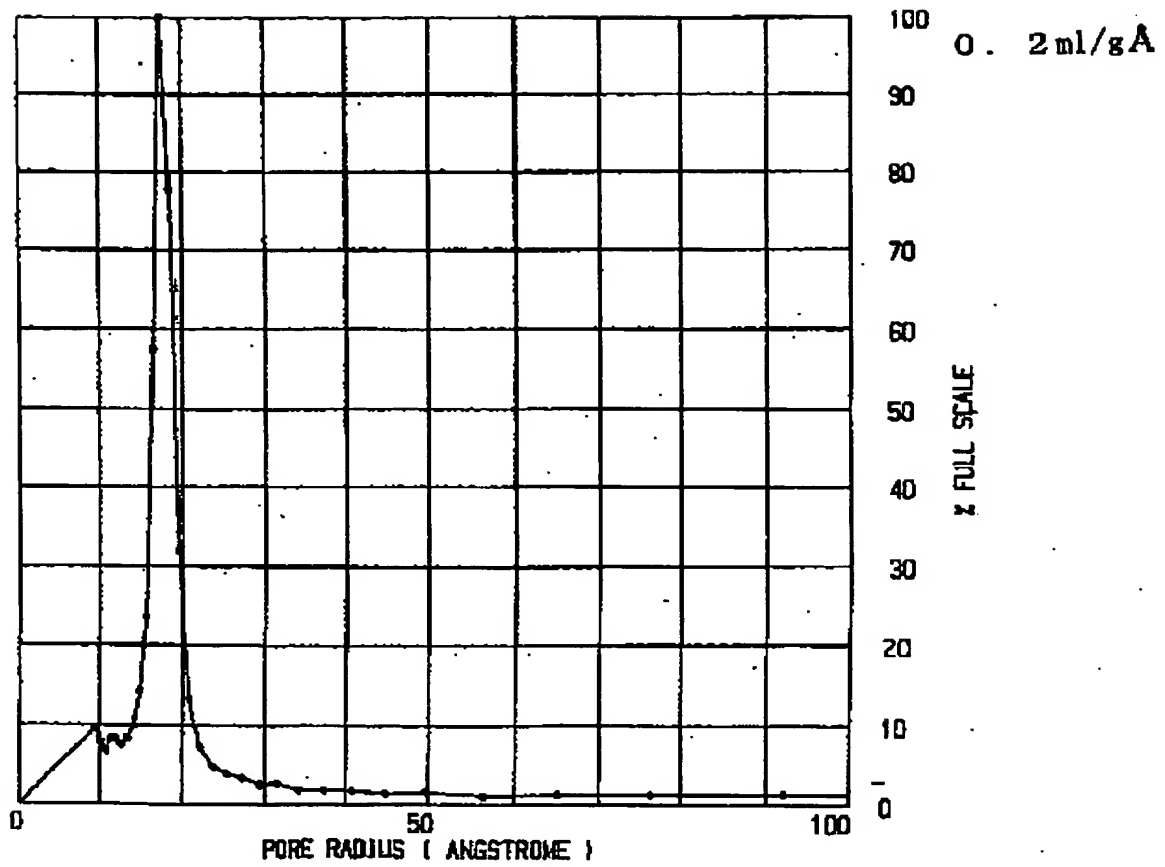


Fig. 16



Best Available Copy



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106324

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) IntCl.<sup>6</sup>  
A 6 1 K 7/46  
7/02  
// A 6 1 K 7/025  
7/031  
7/032

識別記号

F I  
A 6 1 K 7/46 B  
7/02 P  
7/025  
7/031  
7/032

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-282835

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月30日

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者 塩 庄一郎

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 木村 朝

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

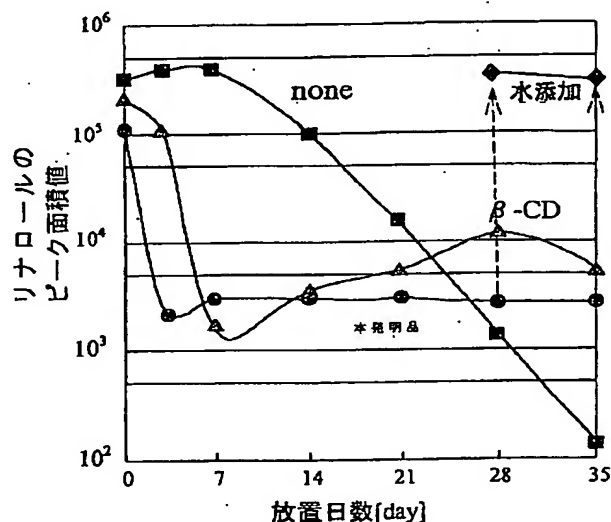
(74) 代理人 弁理士 岩橋 祐司

(54) 【発明の名称】 香料保持粉体及びそれを配合した組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は経時的な放散速度の変化が小さく、しかも長時間にわたって香料の保持が可能な香料保持粉体を提供することにある。

【解決手段】 酸化珪素を主成分としたメソポーラス粉体に香料を保持させたことを特徴とする香料保持粉体及びそれを配合した化粧料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化珪素を主成分としたメソポーラス粉体に香料を保持させたことを特徴とする香料保持粉体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の粉体において、前記メソポーラス粉体が深さ 50～300nm の孔を有する塊状粉体であることを特徴とする香料保持粉体。

【請求項 3】 請求項 1 記載の粉体において、前記メソポーラス粉体が外径 20～200nm の棒状であり、かつ孔が棒の長さ方向に伸長していることを特徴とする香料保持粉体。

【請求項 4】 請求項 2 記載の粉体において、前記メソポーラス粉体は、 $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を 0.1～1.2M 濃度、カチオン性界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解し、pH を 10.5 以下とし、前記カチオン性界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に縮合させ、前記縮合により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状縮合物よりカチオン性界面活性剤を除去して形成されることを特徴とする香料保持粉体。

【請求項 5】 請求項 3 記載の粉体において、前記メソポーラス粉体は、 $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を 0.3～1.2M 濃度、カチオン性界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解し、pH を 30 分以内に 10.5 以下とし、前記カチオン性界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に縮合させ、前記縮合により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状縮合物よりカチオン性界面活性剤を除去して形成されることを特徴とする香料保持粉体。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の香料保持粉体を含むことを特徴とする組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は香料保持粉体及び組成物、特にメソポーラス粉体を担体とした香料保持機構の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 各種物質、例えば香料などは揮散あるいは変質しやすい物質であり、その長期安定保持のため、従来より各種の方法がとられている。例えば樹脂中に香料を分散保持させる方法、あるいはサイクロデキストリンなどの開口を有する物質に香料分子を包接させることにより香料の揮散速度を調整する方法などが挙げられるが、前者は室内用香料の保持用としては有効であるものの、例えば人に対して適用するには不都合である。この点で、後者の香料包接体は粉体ないしペースト状とすることも可能で、例えば人体などにも適用可能である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記サイクロデキストリンなどを用いた方法では、経時的な香気強度の変化が生じるという課題があった。本発明は前記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、その目的は経時的な香料放出速度の変化が小さく、しかも長時間にわたって香料安定保持が可能な香料保持粉体及びそれを配合した組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために本発明者等が鋭意検討を行ったところ、特定の珪素／アルカリ金属比の珪酸塩を特定濃度下で反応させることにより、微細径のメソ孔、すなわち直径 2～50nm の開口を有したメソポーラス粉体を得られ、これが香料の長期保持、放出速度の一定化を図り得ることを見だし本発明を完成するに至った。前記目的を達成するために、本発明にかかる香料保持粉体は、酸化珪素を主成分とし、略均一な孔を有するメソポーラス粉体に香料を保持させたことを特徴とする。

【0005】 また、本発明において、前記メソポーラス粉体が深さ 50～300nm の孔を有する塊状粉体であることが好適である。また、本発明において、前記メソポーラス粉体が外径 20～200nm の棒状であり、かつ孔が棒の長さ方向に伸長していることが好適である。また、本発明において、前記塊状粉体は、 $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を 0.1～1.2M 濃度、カチオン性界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解し、pH を徐々に 10.5 以下とし、前記カチオン性界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に縮合させ、前記縮合により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状縮合物よりカチオン性界面活性剤を除去して形成されることが好適である。

【0006】 また、本発明において、前記棒状粉体は、 $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  の珪酸塩（Y：アルカリ金属原子）を 0.3～1.2M 濃度、カチオン性界面活性剤の存在下、pH 11 以上で溶解する溶解工程と、pH を 30 分以内に 10.5 以下とし、前記カチオン性界面活性剤で棒状ミセルを形成し、かつ珪酸を該棒状ミセル上に縮合させ、前記縮合により形成された珪酸塩を外殻としたミセル状縮合物よりカチオン性界面活性剤を除去して形成されることが好適である。また、本発明にかかる組成物は、前記香料保持粉体を含むことを特徴とする。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明者らは、酸化珪素を主成分としたメソポーラス粉体に着目し、以下のような試験を行った。すなわち、メタ珪酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ）0.5mol（0.5M）と、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド（BTC）0.1mol（0.1M）を 1l のイオン交換水に溶解させた。このときの温度は 70℃とし、溶解直後に 2N-塩酸を 120ml/min

の流速で添加し、pHを8～9に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃にて3時間焼成して棒状メソポーラス粉体を得た。

【0008】この棒状メソポーラス粉体、及びβ-シクロデキストリン(β-CD)を用い、リナロール(香料)の保持体を形成した。これらの保持体を40℃恒温槽に放置し、ヘッドスペース部のリナロール濃度をGC-MASにより測定した。結果を図1に示す。なお、リナロール濃度はピーク面積値で示した。

【0009】同図より明らかなように、リナロール単体の場合には放置日数の経過と共に急速に減少する。これに対し、担体としてβ-CDを用いた場合には、放置後1週間程度で最低となり、その後約1ヶ月後まで徐々に上昇し、さらに時間が経過すると濃度が低減する。この変化は、単に香料の揮散速度の変動というよりも、β-CDの分解ないし変性も影響していると考えられる。一方、本発明にかかる棒状メソポーラス粉体を担体として用いた場合には、約3日で定常状態に達し、その後の濃度変化はほとんど生じない。

【0010】さらに注目すべきことは、本発明にかかる香料保持粉体に対し水を加えると、ヘッドスペース中の香料濃度が急激に上昇すること、すなわち揮散速度が変化することである。この原因については不明な点もあるが、本発明で用いられるメソポーラス粉体のメソ孔は均一な開口径を有しており、その中に香料が保持されてしまうと、香料と外気との接触面積は香料の増減にかかわらずメソ孔開口面積とほぼ一致し、揮散速度が一定となると共に、水が注入された場合には、メソ孔内部の親水性が比較的高いために香料と水が置換し、香料がメソ孔外部に押し出されるためと考えられる。なお、本発明において特に好適に用いられるメソポーラス粉体は、珪酸をアルカリにより溶解させた場合の、水溶性成分の挙動について検討を行った結果得られたものである。。

【0011】そして、本発明者らが検討を進めたところ、 $0 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 2$ とし、溶解状態にある珪酸イオンを四級アンモニウム塩ミセル上に縮合させることにより、極めて均質性の高いメソポーラス粉体を得られることが明らかとされた。前記 $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$ が2を越えると、最終的に得られた粉体のメソ孔の均一性が低下し好ましくない。この点で、一般に $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$ が2を越える水ガラスなどを原料として用いた場合、カチオン性界面活性剤を共存させると白濁し、溶解状態を維持することができず、均質なメソポーラス粉体を得ることができない。このように $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}$ が2以上の組成よりメソポーラス粉体を形成する技術として特表平5-503499に示すものがあるが、これは実質的にアルミニウム化合物共存のメソポーラス粉体を調製する技術であり、アルミニウム化合物による触媒活性により香料が変性するおそれがあり、好ましくない。なお、珪酸塩濃度が特定範囲にあることで、塊状ないし棒状のメソ

ポーラス粉体を調製することができるが、これらのうちでは香料保持能力の点で特に棒状体が好ましい。

【0012】以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

#### 珪酸塩

本発明において用いられるメソポーラス粉体を製造する際の珪酸塩は、 $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$  (Y:アルカリ金属原子)のものであり、前記アルカリ金属原子としては特にNaあるいはKが入手しやすいなどの点で好適である。前記珪酸塩は、各種の「ケイ素を含有する物質」を例えばNaOHなどのアルカリと反応させることにより形成することができる。前記「ケイ素を含有する物質」としては、酸化ケイ素、珪酸塩、シリコンアルコキシド、水ガラスなどが挙げられる。珪酸塩としては、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 等が挙げられる。

【0013】また、シリコンアルコキシドとしては、テトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケートなどが挙げられるが、これら単独での反応性は低いため、たとえば珪酸塩とともに用いられることが好適である。。また、水ガラスとしては、例えばJIS1号、JIS2号、JIS3号などが挙げられる。なお、これらの「珪素を含有する物質」は、そのほとんどは $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ が2.0を越えており、後述するカチオン界面活性剤が存在すると、溶解状態を維持することができず、均質なメソポーラス粉体を形成することが困難である。そこで、たとえば水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤を加え、溶解することにより $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$ と表示され得る珪酸塩を得ることが必要である。

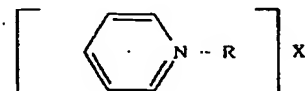
【0014】なお、本発明において用いられる珪酸塩は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 0.5$ の場合には、メソポーラス粉体の形成自体には支障無いが、アルカリ剤が過剰で無駄を生じる。また、 $2 \leq \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ の場合には、その水溶液は白濁状態で完全な溶解状態にはなにくく、均質なメソポーラス粉体の形成自体が困難となる。このため、本発明においては $0 < \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} < 2$ 、特に好ましくは $0.5 \leq \text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O} \leq 1.9$ が好ましい。

#### 【0015】カチオン性界面活性剤

一方、カチオン性界面活性剤としては、四級アンモニウム塩が好ましい。この四級アンモニウム塩としては、アルキル系四級アンモニウム塩 $[\text{R}_4\text{N}]^+\text{X}^-$ 、及び環式四級アンモニウム塩

【0016】

【化1】



なお、上記各アンモニウム塩において、

R: H, アルキル基、アリル基、ベンジル基、フェニル

基、水酸基、ヒドロキシアルコキシル基

$X: Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$

等の構造を有するものが例示される。

【0017】これらの四級アンモニウム塩は、水溶液中でpHを10.5以下とすることによりミセルを形成することが必要である。なお、前記四級アンモニウム塩のRが炭素数18を越えるアルキル基であると、特に棒状を形成しやすい。また、四級アンモニウム塩のRが炭素数18以下のアルキル基を用いる場合には、珪酸以外の酸残基、例えば $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ との塩( $NaCl$ など)を0.1~3M共存させることにより、棒状としやすくなる。また、本発明において特徴的なメソポーラス粉体の製造方法は、以下のように構成される。

#### 【0018】溶解工程

前記珪酸塩と、カチオン性界面活性剤を混合し、室温ないし両者が溶解する温度まで上昇させる。混合時のpHが11以下の場合、ないし $SiO_2/Na_2O > 2$ の場合には、アルカリ剤を添加し、pH11以上、かつ $SiO_2/Na_2O < 2$ とする。この反応に要する保持時間は、両者が溶解すれば昇温に要する程度の比較的短時間でよい。

【0019】なお、珪酸塩に対するカチオン性界面活性剤の割合はモル比で好ましくは0.02~1.0、特に好ましくは0.05~0.3である。珪酸塩に対しカチオン性界面活性剤がモル比で0.02未満の場合には、前記カチオン性界面活性剤の棒状ミセルの生成量が少なくなり、またモル比が1.0を越える場合には未反応カ

チオン性界面活性剤が大量に残存し、無駄となる。

#### 【0020】縮合工程

上記溶解工程で得られた溶液に対して、酸を添加してpHを10.5以下にする。この結果、カチオン性界面活性剤ないしその球状ミセルが集合して棒状ミセルを形成する。また、pH11以上では溶解状態にあった珪酸イオンがpH10.5以下とすることで縮合し、前記カチオン性界面活性剤の棒状ミセルの外周に珪酸が配置される。

#### 【0021】除去工程

上記粉体が縮合した分散液を濾過し、その後カチオン性界面活性剤を除去する。この除去操作としては、水洗および焼成が挙げられる。この除去操作によりカチオン性界面活性剤が除去されメソポーラス粉体を得ることができる。

#### 【0022】 $SiO_2/Y_2O$ の検討

まず、本発明において特徴的な $SiO_2/Y_2O$ について検討を行った。すなわち、試薬特級の水酸化ナトリウム(ナカライテスク社製)適量をイオン交換水1lに溶解し、市販品の二酸化ケイ素(Aerosil社製#200)300gを加え、攪拌する。この分散液を700℃にて5時間焼成して、珪酸ナトリウムを得た。そして、本発明者らは表1に示すような各種 $SiO_2/Na_2O$ の珪酸ナトリウムを調製し、それを原料としてメソポーラス粉体の製造を試みた。

#### 【0023】

#### 【表1】

$SiO_2/Na_2O$	0.5	1.0	1.5	2.0
pH	12.05	11.95	11.65	11.35
溶解状態	完全溶解	完全溶解	完全溶解	半透明
比表面積	1066	1126	1142	1052

【0024】なお、X線回折の測定も合せ行った。この測定には、日本電子製JDX-350を用い、 $CuK\alpha$ 線をX線源として2度(2 $\theta$ )/分で行った。スリット幅は、1度-0.2mm-1度である。この実験結果より、珪酸ナトリウムが溶解状態にあると、X線回折の結果からヘキサゴナル構造が形成されている。しかしながら、珪酸ナトリウムが完全に溶解しない状態ではヘキサゴナル構造が形成されない場合もあり、均質なメソ孔を有するメソポーラス粉体が得られない。

【0025】上記表より明らかなように、 $SiO_2/Na_2O$ は2.0未満が好ましく、この点で例えば水ガラスなど2.0以上のものをそのまま用いたのでは適正なメソポーラス粉体を製造することができないことが理解される。そして、安定にヘキサゴナル構造を形成し、均

質なメソ孔とするには、 $SiO_2/Na_2O$ が1.9程度までが特に好適であった。

#### 【0026】珪酸塩濃度

本発明においてメソポーラス粉体を均質化するため、珪酸塩濃度の調整を行うことが好適である。すなわち、メタ珪酸ナトリウム所定モルと、ベニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)所定モルを1lのイオン交換水に溶解させた。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2Nの塩酸水溶液を120ml/minの速度で加え、pHを8~9に調整した。この後、ろ過・水洗を行い、700℃にて3時間焼成して粉末を得た。

#### 【0027】

#### 【表2】

メタ珪酸濃度(M)	0.15	0.5	1.0	1.5
BTC (M)	0.03	0.1	0.2	0.3

性状	塊状 図2	棒状メソポーラス 図3	棒状メソポーラス 図4	棒状メソポーラス 図5
----	----------	----------------	----------------	----------------

【0028】同結果より明らかなように、珪酸濃度が0.15Mでは塊状のメソポーラス粉体となる。また1.5Mでは棒状ではあるものの開口がほとんど無くなる。そして、本発明者らの検討により、珪酸塩濃度が0.1~0.5Mで塊状のメソポーラス粉体となりやすく、また、0.3~1.2Mで棒状メソポーラス粉体となりやすいことが確認された。なお、0.3~0.5Mにおいては、両者の混在が確認され、後述する他の条件によりその存在比が変動した。

【0029】以上の結果より、本発明においてメソポーラス粉体を形成するには、珪酸濃度は0.1~1.2Mであることが好適で、さらに棒状メソポーラス粉体とするためには0.3~1.2Mであることが好適である。

#### 【0030】pH調整用酸添加速度

本発明において粉体をメソポーラスに形成するため、前記縮合工程において添加するpH調整用酸の添加速度の調整を行うことが好適である。すなわち、前記同様メタ珪酸ナトリウム0.5モルと、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.1モルを1lのイオン交換水に溶解させた(pH11.5)。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2Nの塩酸水溶液にてpHを9に調整した。このときの2N-塩酸の添加速度を変化させた。この後、ろ過・水洗を行い、700℃にて3時間焼成して粉末を得た。

#### 【0031】

#### 【表3】

塩酸添加速度	2ml/min	120ml/min
pH変化に要する時間	150分	2.5分

性状	塊状メソポーラス 図6	棒状メソポーラス 図3
----	----------------	----------------

【0032】同結果より明らかなように、2N-塩酸添加速度が2ml/minでは塊状メソポーラスと、120ml/minでは棒状メソポーラス粉体となる。さらに詳細な検討の結果、本発明において特に好ましい棒状メソポーラス粉体を得るには、前記条件での塩酸添加速度は10ml/min(pH所用時間30分以下)であることが好適である。

#### 【0033】pH調整用酸濃度

本発明において粉体を特に好適な棒状に形成するため、前記縮合工程において添加するpH調整用酸濃度の調整

を行うことが好適である。すなわち、前記同様、メタ珪酸ナトリウム0.5モルと、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.1モルを1lのイオン交換水に溶解させた(pH11.5)。このときの温度は70℃とし、溶解直後に各種濃度の塩酸水溶液を120ml/minにてpHを9に調整した。この後、前記同様ろ過・水洗を行い、700℃にて3時間焼成して粉末を得た。

#### 【0034】

#### 【表4】

塩酸添加速度	0.2N	2N	5N
pH変化に要する時間	35分	2.5分	1分

性状	塊状メソポーラス 図7	棒状メソポーラス 図3	棒状メソポーラス 図8
----	----------------	----------------	----------------

【0035】同結果より明らかなように、0.2N-塩酸を用いると塊状メソポーラスとなり、2N-塩酸以上であると棒状メソポーラス粉体となる。そして、pH調整に要する時間でみると、やはり、30分以上となると塊状となり、30分以下では棒状となる傾向がある。そして、本発明の香料保持粉体としては、特に棒状メソポーラス粉体を用いた場合に、すぐれた香料保持効果を発

揮しており、この点で棒状メソポーラス粉体とすることが好ましい。

【0036】次に、下記表5のようなデオドラントパウダーを調製し、本発明にかかる香料保持粉体の効果を検証した。いずれの場合にも香料濃度は組成物中1%となるように調製した。

#### 【表5】

香 料				
香料保持粉体	5.0			
香料保持シリカゲル		5.0		
香料保持シクロデキストリン			5.0	
香料単体				1.0
通常粉体				
アルミニウムクロロハイドレート	5.0	5.0	5.0	5.0
酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0
タルク	80.0	80.0	80.0	84.0
油分				
流動パラフィン	5.0	5.0	5.0	5.0
効果				
製品の香り（3日後）	+	++	++	+++
製品の香り（1ヶ月後）	+	+	++	+
使用時の香り（1ヶ月後）	+++	+	++	+

【0037】なお、各試験例の製造においては、粉末をそれぞれヘンシェルミキサーに仕込み、均一に攪拌した後に残りの成分を添加し均一に混合した。混合物をアトマイザーで粉碎し、容器に圧縮成型しデオドラントパウダーを得た。また、保存は、室温開放下で行った。

【0038】以上の結果より明らかなように、本発明にかかる香料保持粉体を用いたデオドラントパウダーによれば、製品の香りはそれほど強くなく微香状態を維持す

るが、使用時には皮膚上の汗ないし皮脂と置換し、かなり強い香気を発揮する。さらに本発明にかかるデオドラントパウダーによれば、皮脂の吸収作用があり、使用後のべたつきが良好に抑制された。

【0039】次に本発明者等は、メソポーラス粉体と香料の比と、その効果の関係について検討した。

【表6】

配合例	5	6	6	7	8	9	10	11	12
メソポーラス粉体	0.01	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0	30.0	50.0	80.0
香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
通常粉体									
アルミニウムクロロハイドレート	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
タルク	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
油分									
流動パラフィン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
香り									
製造直後	++	++	++	+	+	+	+	+	+
1ヶ月後	+	+	+	+	+	+	+	+	+
使用時	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++

【0040】上記表6より明らかなように、香料1重量部に対してメソポーラス粉体が0.01～0.1重量部であると、粉体化は十分に可能であるが、保存中の香料

揮散がやや進行しやすく、使用時の香りが、実用範囲ではあるものの、やや弱くなる。またメソポーラス粉体が30重量部を越えた場合もメソポーラス粉体の開口度が

高くなりすぎるためか、やや香りが弱くなる傾向にある。従って、香料とメソポーラス粉体の混合比は、重量比で1:0.5~1:3.0程度が好ましい。なお、本発明において用いられるメソポーラス粉体は優れた吸油性、吸水性を有することによる化粧くずれ防止効果を有している。

【0041】本発明において、香料保持粉体を製造するには、前述のようにして得られたメソポーラス粉体に液状香料ないし液状化した香料を混練するのみでよい。また、物質の種類あるいは香料保持粉体が配合される系に応じてメソポーラス粉体の表面を疎水化、親水化処理することも好適である。

【0042】

【実施例】以下、本発明のより具体的な実施例について説明する。

#### 実施例 1 塊状メソポーラス粉体の製造

試薬特級の水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製）400gをイオン交換水1lに溶解し、市販品の二酸化ケイ素（Aerosil社製#200）300gを加えて攪拌する。この分散液を700℃にて5時間焼成して珪酸ナトリウム（ $\text{NaSiO}_3$ ）を得た。前記珪酸ナトリウム0.5molとステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molをイオン交換水1lに添加し、50℃にて溶解した。このときのpHは11.8であった。さらに、2N-HClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過、水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

【0043】実施例 2 塊状メソポーラス粉体の製造  
市販の無水メタ珪酸ナトリウム（ナカライテスク）0.5molとステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molをイオン交換水1lに添加し、70℃にて溶解した。このときのpHは11.75であった。さらに、2NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄して乾燥させた。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。図9には、以上のようにして得た塊状メソポーラス粉体のTEM写真が示されている。同図には粉体中に平行に延びる開口が示されており、同様にして観察したところ、本発明においては開口深さが50~300nmであった。

【0044】実施例 3 塊状メソポーラス粉体の製造  
試薬特級の水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製）30gをイオン交換水1lに溶解し、市販品の二酸化ケイ素（Aerosil社製#200）30gを加え、攪拌する。この溶解液にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molを添加し、70℃で溶解した。このときのpHは11.5であった。さらに、2N-HClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉

末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。ここで得られたメソポーラス粉体のX線回折図を図10に、窒素吸着等温線を図11に、開口径分布を図12に、それぞれ示す。

【0045】図10より、回折強度はヘキサゴナル構造構造を示す4本の回折ピークを示している。また、図11に示す窒素吸着等温線の、相対蒸気圧（ $P/p_0$ ）=0.35付近の急峻な立ち上がりは開口径の均一性を示しており、より具体的には図12に示す開口径分布の通りである。

【0046】次に、前記水酸化ナトリウムを等モルで水酸化カリウムに置き換えた以外、同様に製造したメソポーラス粉体のX線回折図を図13に示す。同図より、水酸化ナトリウム以外のアルカリであっても本発明のメソポーラス粉体の製造に用い得ることが理解される。

【0047】実施例 4 塊状メソポーラス粉体の製造  
市販の無水メタ珪酸ナトリウム（ナカライテスク）0.5molと、セチルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molをイオン交換水1lに添加し、70℃にて溶解した。このときのpHは11.84であった。さらに、2NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過、水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

【0048】実施例 5 塊状メソポーラス粉体の製造  
市販の無水メタ珪酸ナトリウム（ナカライテスク）0.5molとラウリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molをイオン交換水1lに添加し、70℃にて溶解した。このときのpHは11.92であった。さらに、2NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

【0049】実施例 6 塊状メソポーラス粉体の製造  
市販のオルト珪酸ナトリウム（ナカライテスク）0.5molとステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1mol及びフェニルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molをイオン交換水1lに添加し、70℃にて溶解した。このときのpHは12.05であった。さらに、2NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

【0050】実施例 7 塊状メソポーラス粉体の製造  
市販の水ガラス（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.0$ ）500gとイオン交換水500gの混合液にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.5molを添加し70℃にて溶解した。このときのpHは11.68であった。さらに、2NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返す、アセトン洗浄

して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

【0051】実施例8 塊状メソポーラス粉体の製造  
SiO<sub>2</sub>30gと、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1molをイオン交換水1lに分散・溶解し、2gのNaOHを添加して溶解させ、70℃にて3時間攪拌した。このときのpHは11.23であった。

さらに、2NのHClを徐添し、pHを8.5に調整した。その後、濾過・水洗を5回繰り返し、アセトン洗浄して乾燥した。この乾燥粉末を700℃にて5時間焼成して塊状メソポーラス粉体を得た。

【0052】以上の各実施例により製造されたメソポーラス粉体の物性を以下の表7に示す。

【表7】

	d <sub>100</sub> (Å)	a <sub>0</sub> (Å)	S. S. A (m <sup>2</sup> /g)	TotalPoreVolume (cc)
実施例1	36.78	42.47	1125	2.06
実施例2	38.38	44.32	1074	1.73
実施例3	35.31	40.77	1210	1.84
実施例4	34.62	39.98	1165	1.01
実施例5	33.31	38.46	637	0.51
実施例6	36.78	42.47	1077	2.32
実施例7	37.56	43.37	1220	1.22
実施例8	36.03	41.61	1242	1.01

【0053】実施例9 棒状メソポーラス粉体の製造  
メタ珪酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)0.5molと、ベニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.1molを1lのイオン交換水に溶解させた。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2N-塩酸を120ml/minの流速で添加し、pHを8~9に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃にて3時間焼成して粉末を得た。ここで得られた棒状メソポーラス粉体のX線回折図を図14に、窒素吸着等温線を図15に、開口径分布を図16に、それぞれ示す。

【0054】図14より、回折強度はヘキサゴナル構造を示す4本の回折ピークを示している。また、図15示す窒素吸着等温線の、相対蒸気圧(P/p<sub>0</sub>)=0.45付近の急峻な立ち上がりは開口径の均一性を示しており、より具体的には図16に示す開口径分布の通りである。そして、同様な方法で塊状、棒状メソポーラス粉体の調製を行った場合の対比を示す。

【0055】

【表8】

	塊状メソポーラス粉体	棒状メソポーラス粉体
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.5mol/l	0.5mol/l
比表面積	1100m <sup>2</sup> /g	900m <sup>2</sup> /g
吸油量	300ml/100g	500ml/100g
細孔径	30Å	35Å

上記表8より明らかなように、棒状メソポーラス粉体は比表面積は塊状メソポーラス粉体よりも小さいにも関わらず吸油量が大きく、優れた吸油特性も合せ有していることが理解される。

【0056】実施例10 棒状メソポーラス粉体の製造  
メタ珪酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)0.5~1.2mol、ベニルトリメチルアンモニウムクロライド(BTC)0.05~0.24molを1lのイオン交換水に溶解させる。このときの温度は70℃とし、溶解直後に2N-塩酸にてpHを8~9に調整した。この後、濾過、水洗を行い、700℃にて3時間焼成して棒状メソポーラス粉体を得た。なお、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/BTC=1/0.1ないし1/0.2とした。この範囲内では、いずれも

棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

【0057】実施例11 棒状メソポーラス粉体の製造  
メタ珪酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)0.5~1.2mol、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(STC)0.05~0.24mol及び塩化ナトリウム(NaCl)0.5~2molを1lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例10と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。なお、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>/STC/NaCl=1/0.1/1~4ないし1/0.2/1~2とした。この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

【0058】実施例12 棒状メソポーラス粉体の製造  
メタ珪酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)0.5~1.2mol



I、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド (STC) 0.05~0.24mol及び臭化ナトリウム (NaBr) 0.5~2molを1lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例10と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{STC}/\text{NaBr} = 1/0.1/1 \sim 4$ ないし  $1/0.2/1 \sim 2$ とした。この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

【0059】実施例13 棒状メソポーラス粉体の製造  
オルト珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ) 0.5~1.2mol、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.05~0.24molを1lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例10と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。なお、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4/\text{BTC} = 1/0.1 \sim 1/0.2$ とした。この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

【0060】実施例14 棒状メソポーラス粉体の製造  
メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5~1.2mol、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド (BTC) 0.05~0.24mol及び二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 0~0.5molを1lのイオン交換水に溶解させる。この後、前記実施例10と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 < 1.3\text{mol}$ とした。この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

【0061】実施例15 棒状メソポーラス粉体の製造  
メタ珪酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 0.5~1.2mol

#### 配合例1 口紅

ポリエチレンワックス	3%
セレンシワックス	10
カルナバロウ	2
キャンデリラロウ	5
流動パラフィン	30
ヒマシ油	15
ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン	20
オリーブ油	11
赤色酸化鉄	0.2
赤色202号	1.8
香料保持粉体	2

<製法>油分およびワックスを85~90℃にて加熱溶解し、このものに顔料を加えて分散する。直ちに減圧脱気し、所定の容器に移し、冷却固化して口紅を得た。こ

#### 配合例2 プレス状アイシャドー

タルク	26
マイカ	35
チタンコーティッドマイカ	20
流動パラフィン	2.8
ジメチルポリシロキサン (6cs)	2
香料保持粉体	5
ソルビタンモノオレート	1

I、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド (STB) 0.05~0.24mol及び臭化ナトリウム (NaBr) 0.2~2molを1lのイオン交換水に溶解させる。以後、前記実施例10と同様にして棒状メソポーラス粉体を得た。なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{STB}/\text{NaBr} = 1/0.1/1 \sim 4$ ないし  $1/0.2/1 \sim 2$ とした。この範囲内では、いずれも棒状メソポーラス粉体を調製することができた。

【0062】また、本発明に従って製造された棒状メソポーラス粉体は、前述したように極めて吸油性が高く、例えば化粧品などの皮膚外用剤に配合すると、皮脂を適宜吸着し、皮膚上での保持力を向上させることができる。このように皮膚外用剤中へ香料保持粉体を配合する場合の配合量は、化粧料の形態に応じて任意であり、一般的には0.1~80重量%である。乳化、分散系の製品の場合には0.1~10重量%が一般的であり、粉末状あるいは粉末ブレスド系の製品の場合には0.1~70重量%が一般的である。

【0063】また、上記の香料保持粉体に加え、外用剤に一般的に配合されるその他の成分を本発明の効果を損なわない質的、量的範囲で配合することができる。例えば保湿剤、ワックス、顔料、油分、界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、キレート剤、アルカリ、水溶性高分子、油性高分子、粘土鉱物などを挙げることができる。以下、本発明の一例としての香料保持粉体を配合した化粧料の具体的配合例を説明する。

#### 【0064】

の口紅は塗布後に落ちにくいものであった。

#### 【0065】

## 群青

赤色 2 0 1 号

＜製法＞チタンコーティッドマイカを除く粉末をヘンシェルミキサーで混合した後、油分、界面活性剤を加え、パルベライザーにて粉碎した。さらにチタンコーティッドマイカを加え、ヘンシェルミキサーにて均一に混合し

## 配合例 3 ベビーパウダー

香料保持粉体

タルク

クエン酸

ベンガラ

流動パラフィン

香料

＜製法＞クエン酸を 9 9 % アルコールに溶解し、タルクに添加しヘンシェルミキサーで混合後、8 0 °C にてアルコールを除去する。さらに残部を加え、アトマイザーに

## 配合例 4 乳化ファンデーション

ステアリン酸

イソプロピルミリステート

スクワラン

ポリオキシエチレン (1 0 モル) ステアリルエーテル

セチルアルコール

タルク

香料保持粉体

酸化鉄顔料

赤色 2 0 2 号

防腐剤

トリエタノールアミン

プロピレングリコール

精製水

香料

＜製法＞油分、界面活性剤を加熱混合溶解した後、顔料部を添加し、均一に分散する。これにトリエタノールアミン、プロピレングリコールを精製水中に溶解して加熱したものを添加して乳化する。これを撹拌冷却して、香

## 配合例 5 頬紅

タルク

マイカ

酸化チタン

チタンコーティッドマイカ

赤色 2 0 2 号

香料保持粉体

ソルビタンジイソステアレート

スクワラン

メチルフェニルポリシロキサン

＜製法＞顔料部を混合し、これに他の成分を加熱溶解して加え、混合、粉碎する。これを中皿に成型し、プレス

## 配合例 6 液状アイライナー

イソパラフィン

炭化水素系樹脂

8

0. 2

た。このものを所定の中皿に圧縮成型してアイシャドーを得た。

【0 0 6 6】

4 0

5 8. 7

0. 2

0. 0 1

1

0. 0 9

て粉碎する。所定の容器にそのまま移しベビーパウダーを得る。

【0 0 6 7】

0. 7

4

2 2

2

0. 3

7

3

2. 5

0. 5

0. 0 9

0. 4 2

5

5 2. 1 9

0. 3

料を加えて均一にし、容器に充填して乳化ファンデーションを得た。

【0 0 6 8】

3 0

3 5

3

5. 5

0. 5

3

1

7

1 5

状の頬紅を得た。

【0 0 6 9】

5 8. 9 7

5

カルナバロウ	1
キャンデリラロウ	5
コレステロール	2
エチルアルコール	5
精製水	8
有機変性モンモリロナイト	3
酸化鉄黒	10
香料保持粉体	1
ソルビタンモノステアレート	1
香料	0.03

＜製法＞イソパラフィンの一部に活性剤、水、有機変性モンモリロナイトおよび顔料を加え、均一に分散混合し、85℃にしておく。釜にイソパラフィンの残部、樹脂、ワックスを加え、90℃にて均一に溶解させる。こ

こに予め調製しておいた分散液を添加し、85℃～90℃にて分散混合し、香料を加え、徐冷し30℃とする。所定の容器に充填し、耐水性のアイライナーを得る。

【0070】

#### 配合例7 両用ファンデーション

シリコーン処理酸化チタン	20
シリコーン処理マイカ	22
シリコーン処理酸化鉄	3
香料保持粉体	5
流動パラフィン	4.5
メチルポリシロキサン(100cs)	25
メチルヒドロジェンポリシロキサン(20cs)	20
ソルビタンセスキオレート	0.5

＜製法＞顔料部を均一に混合後、油分、活性剤を加え、混合する。アトマイザーで粉碎後、所定の中皿にプレス成型する。以上説明したように、香料保持粉体を配合した皮膚外用剤は、香料の保持効果に優れるとともに、皮膚上での保持性がよく、しかも使用感を良好とすることができる。

【0071】

【発明の効果】以上説明したように本発明にかかる香料保持粉体及びその組成物によれば、均質でしかも微細径のメソ孔を有する、酸化珪素を主成分とするメソポーラス粉体に香料を保持させたので、その長期安定保持、一定速度の放散を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる香料保持粉体による香料保持効果の説明図である。

【図2】珪酸塩濃度(0.15M)と結晶状態の関係を示す説明図である。

【図3】珪酸塩濃度(0.5M)と結晶状態の関係を示す説明図である。

【図4】珪酸塩濃度(1.0M)と結晶状態の関係を示す説明図である。

【図5】珪酸塩濃度(1.5M)と結晶状態の関係を示す説明図である。

【図6】pH調整用酸添加速度(2ml/min)と結晶状態の関係を示す説明図である。

【図7】pH調整用酸の濃度(0.2N)と結晶状態の関係を示す説明図である。

【図8】pH調整用酸の濃度(5.0N)と結晶状態の関係を示す説明図である。

【図9】本発明で得られた塊状メソポーラス粉体の構造を示すTEM写真である。

【図10】本発明で得られた塊状メソポーラス粉体のX線回折図である。

【図11】図10に示したメソポーラス粉体の窒素吸着等温線図である。

【図12】図10に示したメソポーラス粉体の開口径分布の説明図である。

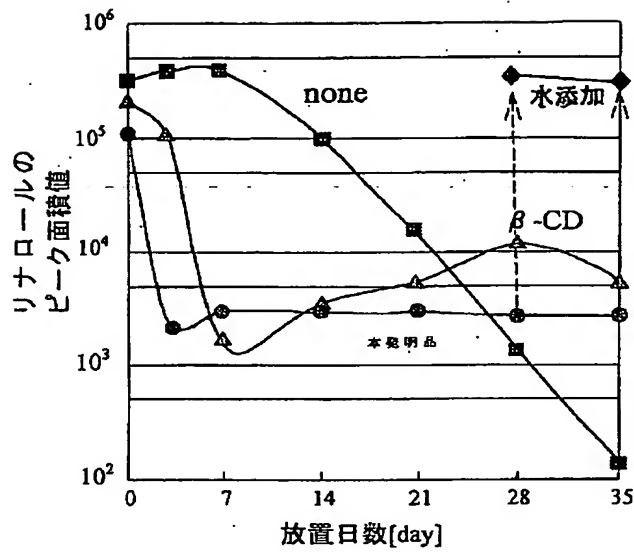
【図13】本発明で得られた塊状メソポーラス粉体のX線回折図である。

【図14】本発明で得られた棒状メソポーラス粉体のX線回折図である。

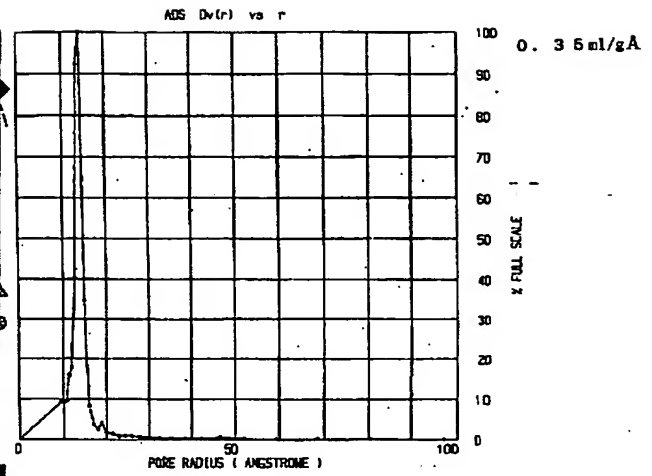
【図15】図14に示したメソポーラス粉体の窒素吸着等温線図である。

【図16】図14に示したメソポーラス粉体の開口径分布の説明図である。

【図1】

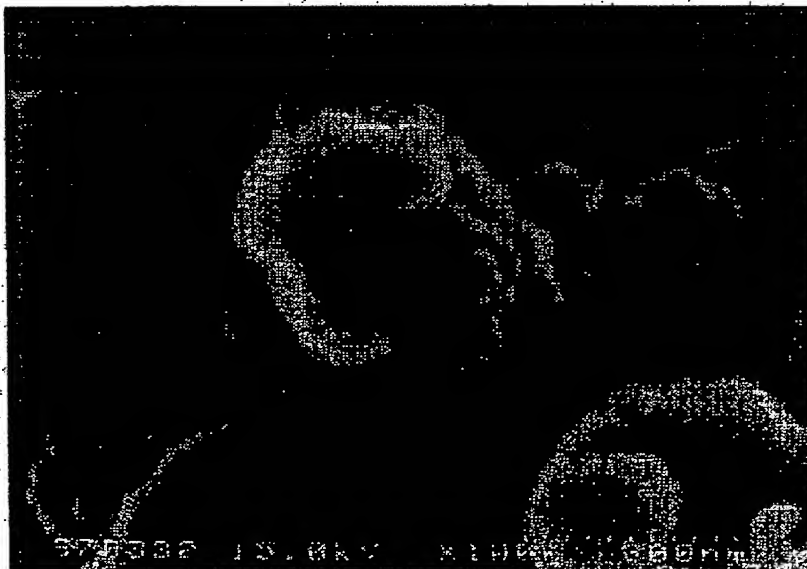


【図12】



【図2】

図面代用写真



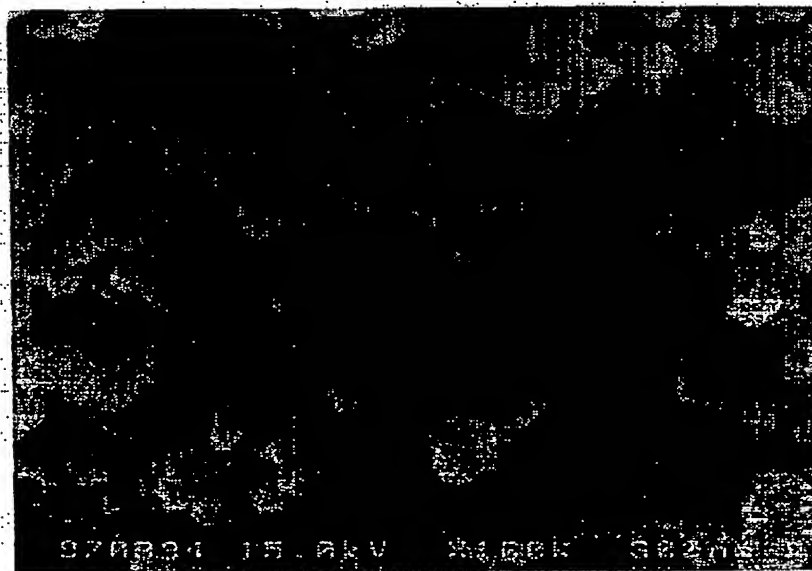
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真



【図6】

図面代用写真



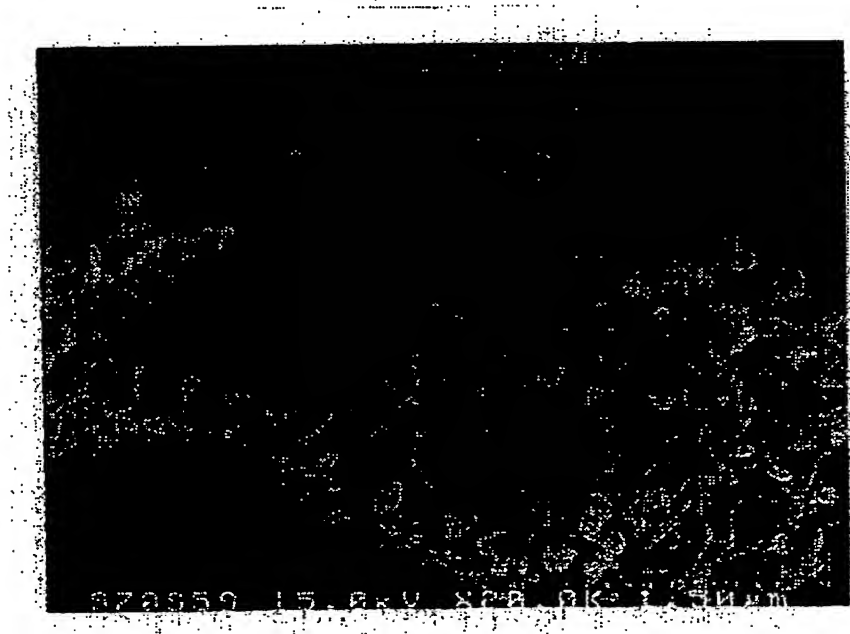
【図 7】

図面代用写真



【図 8】

図面代用写真

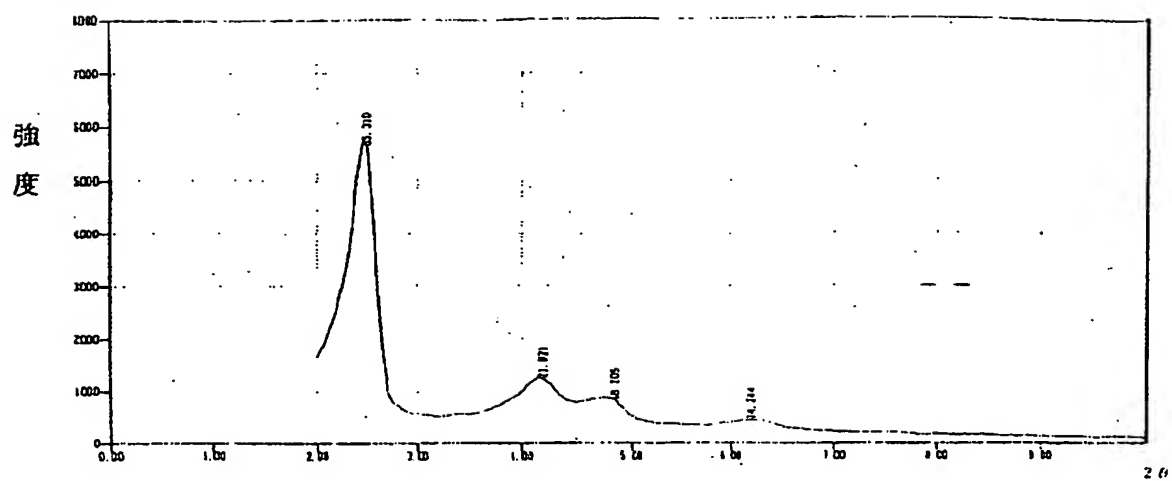


【図9】

図面代用写真

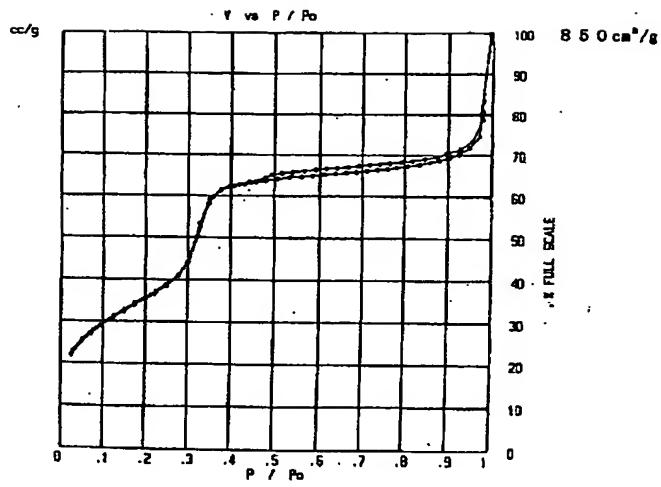


【図10】

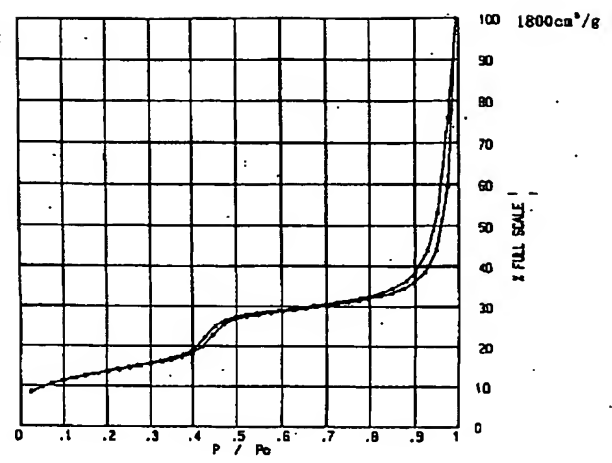




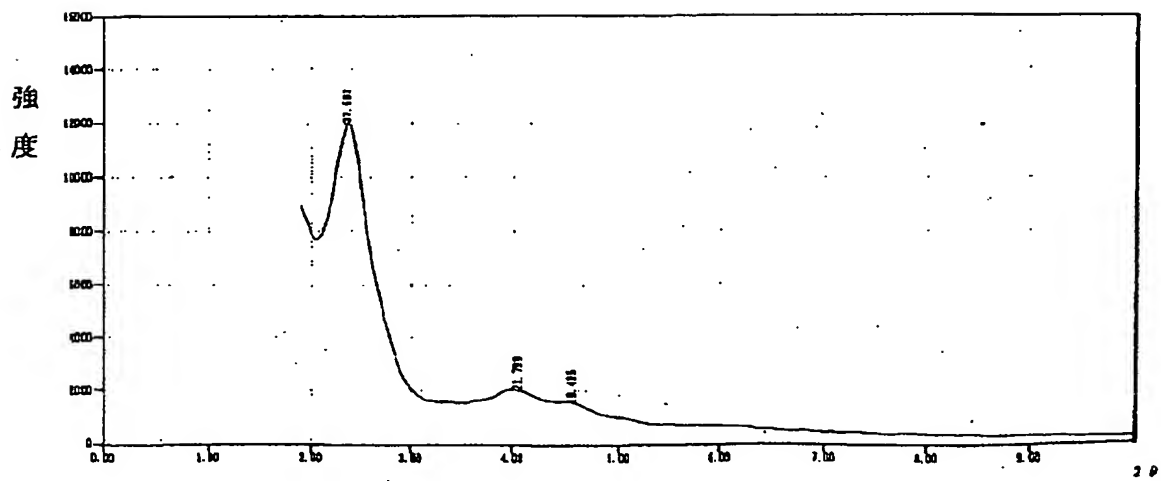
【図11】



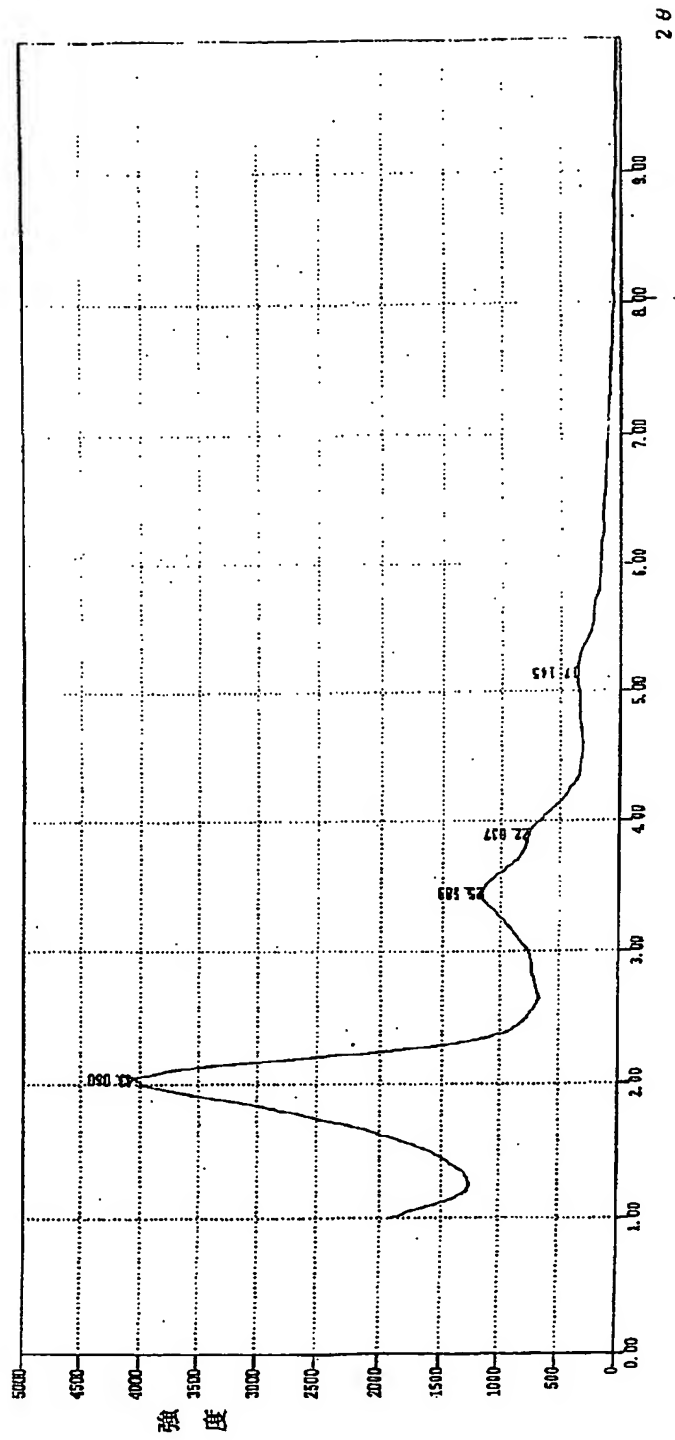
【図15】



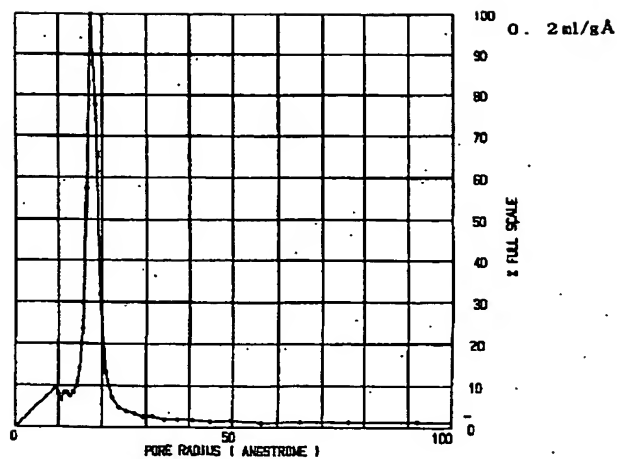
【図13】



【図14】



【図 1 6】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

A 6 1 K 7/035

識別記号

F I

A 6 1 K 7/035